



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΑΥΤΟ-ΟΡΓΑΝΩΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΜΕ
ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΕ ΧΗΜΙΚΟΥΣ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΣΚΟΤΑΔΗ ΕΥΑΓΓΕΛΟΥ

Διπλωματούχου Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών
και Φυσικών Επιστημών Ε.Μ.Π.

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:

Δ. Τσουκαλάς

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Νοέμβριος 2013



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΑΥΤΟ-ΟΡΓΑΝΩΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΜΕ
ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΕ ΧΗΜΙΚΟΥΣ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΣΚΟΤΑΔΗ ΕΥΑΓΓΕΛΟΥ

Διπλωματούχου Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών
και Φυσικών Επιστημών Ε.Μ.Π.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ
ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

1. Δ. ΤΣΟΥΚΑΛΑΣ, Καθ. Ε.Μ.Π.
2. Ι. ΡΑΠΤΗΣ, Αν. Καθ. Ε.Μ.Π.
3. Σ. ΧΑΤΖΑΝΔΡΟΥΛΗΣ, Ερ. Β' ΕΚΕΦΕ
ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ
ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

1. Δ. ΤΣΟΥΚΑΛΑΣ, Καθ. Ε.Μ.Π.
2. Ι. ΡΑΠΤΗΣ, Αν. Καθ. Ε.Μ.Π.
3. Σ. ΧΑΤΖΑΝΔΡΟΥΛΗΣ, Ερ. Β' ΕΚΕΦΕ
ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ
4. Ι. ΖΕΡΓΙΩΤΗ, Αν. Καθ. Ε.Μ.Π.
5. Α. ΚΥΡΙΤΣΗΣ, Επ. Καθ. Ε.Μ.Π.
6. Π. ΠΙΣΣΗΣ, Καθ. Ε.Μ.Π.
7. Ι. ΡΑΠΤΗΣ, Ερ. Α' ΕΚΕΦΕ
ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ

ΑΘΗΝΑ, Νοέμβριος 2013

Copyright © Σκοτάδης Ευάγγελος, Αθήνα 2013.

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος, all rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Ευχαριστίες.

Κάθε πειραματική δουλειά αποτελεί πρωτίστως προϊόν συνεργασίας και αλληλεπίδρασης με τα υπόλοιπα μέλη της ομάδας. Θα ήθελα λοιπόν να ξεκινήσω ευχαριστώντας τον επιστημονικό μου υπεύθυνο και επιβλέποντα Καθηγητή Τσουκαλά Δημήτρη για την υπομονή, την καλοσύνη, την καθοδήγηση, τον ρεαλισμό και την φυσική του ευγένεια καθώς και για την διαρκή και διακριτική προσπάθεια “διαπαιδαγώγησης”. Τον Καθηγητή Γιάννη Ράπτη για την διαθεσιμότητά του, την καθημερινή του συνεργασία, τις παρατηρήσεις του τόσο σε θέματα δουλειάς όσο και στο παρών κείμενο και για τις συζητήσεις μας. Τον ερευνητή του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος Σταύρο Χατζανδρούλη για τις εποικοδομητικές του παρατηρήσεις και για την απρόσκοπτη χρήση των πειραματικών διατάξεων μέτρησης αισθητήρων του Ινστιτούτου Προηγμένων Υλικών, Φυσικοχημικών Διεργασιών, Νανοτεχνολογίας και Μικροσυστημάτων. Τα υπόλοιπα μέλη της ομάδας για την ουσιώδη καθημερινή συνεργασία και επικοινωνία (σε αλφαβητική σειρά): Ειρήνη Μιχελακάκη, Παναγιώτης Μπούσουλας, Μαριάνθη Παναγοπούλου, Σπύρος Σταθόπουλος, Δημήτρης Τσιαλούκης. Την αναπληρώτρια καθηγήτρια Ζεργιώτη Ιωάννα για τις συζητήσεις, συμβουλές και την βοήθειά της. Τα υπόλοιπα μέλη της ερευνητικής της ομάδας: Μαρίνα Μακρύγιαννη, Σίμο Παπάζογλου και Μαριαννέζα Χατζηπέτρου για την καθημερινή συνεργασία και υποστήριξη. Τον επίκουρο καθηγητή Απόστολο Κυρίτη για την προθυμία του να βοηθήσει σε κάθε μου απορία. Κάθε άνθρωπο από τον τομέα Φυσικής του Ε.Μ.Π. και από το πρώην Ινστιτούτο μικροηλεκτρονικής του Δημόκριτου με τον οποίο συνεργάστηκα και ενδεχομένως δεν αναφέρω. Τέλος δεν γίνεται να μην ευχαριστήσω και να μην αφιερώσω το κείμενο αυτό στην οικογένειά μου, την Δήμητρα και όλο τον κύκλο των φίλων, ευχαριστώντας τους για την υποστήριξή τους και την ανοχή τους.



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση(Ευρωπαϊκό Κοινωνικό ταμείο-ΕΚΤ) και απο εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) - Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειτος II. Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία επιχειρείται η χρήση αυτό-οργανωμένων νανοσωματιδίων για την κατασκευή αισθητήρων κυρίως αερίων χημικών ουσιών. Τα νανοσωματίδια που χρησιμοποιούνται στις εφαρμογές αισθητήρων είναι μεταλλικά ενώ αυτό-οργανώνονται σε υποστρώματα πυριτίου ή πολυιμιδίου μέσω της εκτύπωσης τους από έναν εκτυπωτή ψεκασμού μελάνης ή κατευθείαν μετά την παραγωγή τους από ένα σύστημα ιοντοβολής υπό κενό. Κύριο ενδιαφέρον της εργασίας αποτελεί η ανίχνευση εξωτερικών ερεθισμάτων μέσω μεταβολών στην αγωγιμότητα/ηλεκτρική αντίσταση των αισθητήρων

Η εργασία διαρθρώνεται σε δύο κυρίως μέρη, το εισαγωγικό και το πειραματικό. Στο εισαγωγικό μέρος (κεφάλαιο 1) περιγράφονται οι επιπτώσεις της μετάβασης στην νανοκλίμακα ενώ παράλληλα αναλύονται οι σημερινές τάσεις όσον αφορά την χρήση νανοσωματιδίων σε εφαρμογές χημικών αισθητήρων. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στην περιγραφή των μηχανισμών αγωγιμότητας που διέπουν τα φαινόμενα μεταφοράς φορτίου μεταξύ νανοσωματιδίων μια και αποτελούν την βάση του μηχανισμού ανίχνευσης του αισθητήρα, αλλά και στην ταυτοποίηση των μηχανισμών αγωγιμότητας για τους αισθητήρες που περιγράφονται στο πειραματικό κομμάτι. Το εισαγωγικό κομμάτι της εργασίας κλείνει με την περιγραφή των κύριων πειραματικών διαδικασιών/τεχνικών για την κατασκευή των αισθητήρων.

Το πειραματικό μέρος της εργασίας χωρίζεται σε τρία κύρια μέρη. Στο πρώτο μέρος (κεφάλαιο 2) περιγράφονται και αξιολογούνται χημικοί αισθητήρες αερίων που παρασκευάστηκαν εξολοκλήρου μέσω εκτύπωσης τόσο των νανοσωματιδίων όσο και του πολυμερικού στρώματος ανίχνευσης. Για τους χημικούς αισθητήρες του δεύτερου μέρους (κεφάλαιο 3) τα νανοσωματίδια παράγονται και εναποτίθενται μέσω ενός συστήματος ιοντοβολής ενώ τα υποστρώματα εναπόθεσης είναι είτε υποστρώματα πυριτίου ή πολυιμιδίου. Τέλος στο τρίτο κομμάτι (κεφάλαιο 4) παρατίθενται επιπλέον εφαρμογές αισθητήρων από την ίδια ουσιαστικά πλατφόρμα ανίχνευσης. Πιο συγκεκριμένα διατάξεις μεταλλικών νανοσωματιδίων

ανιχνεύουν παραμόρφωση υποστρώματος αλλά και βιολογικά γεγονότα όπως την υβριδοποίηση αλυσίδων DNA.

Η εργασία ολοκληρώνεται με κάποια γενικά συμπεράσματα αλλά και προτάσεις για μελλοντικές εργασίες ενώ παρατίθεται πλήρης λίστα δημοσιεύσεων.

Λέξεις κλειδιά: μεταλλικά νανοσωματίδια, νανοσωματίδια πλατίνας, νανοσωματίδια χρυσού, εκτύπωση ψεκασμού μελάνης, πολυμερές PHEMA, ιοντοβολή, χημικός αισθητήρας, αισθητήρας αερίων, αισθητήρας παραμόρφωσης, βίο-αισθητήρας, εύκαμπτο υπόστρωμα, εύκαμπτος αισθητήρας, πολυιμίδιο, πλατίνα, χρυσός, νανοκατασκευή, νανοϋλικό, νανοτεχνολογία.

Abstract

In the present PhD thesis the use of self-organized nanoparticles, mainly for chemical sensing applications, is explored. The nanoparticles used throughout the thesis are metallic and are deposited on silicon or polyimide substrates by means of ink-jet printing or inside a vacuum sputtering system. The main interest of this thesis is the detection of an agent by conductivity/resistance changes in the sensors.

The thesis is organized in two main parts, the introductory part and the experimental part. In the first part (chapter 1) the ramifications of using nano-sized materials and the current trends in the use of nano-materials for chemical sensing applications are discussed. Particular emphasis is given in the presentation of the mechanisms governing charge transport phenomena through nanoparticles, being the “backbone” of the sensor, and on the identification of the transport mechanisms for the sensors described in the experimental part. The first part closes with a brief description of the main experimental/fabrication techniques used for the fabrication of the sensors.

The experimental part of the thesis is consisted of three sub-parts. The first sub-part (chapter 2) discusses the fabrication and evaluation of chemical gas sensors fabricated entirely by means of ink-jet printing (for both nanoparticle and polymer layer). The second one (chapter 3) focuses on sensors in which the nanoparticle layer is produced by means of DC sputtering while the sensor’s substrates can either be silicon or polyimide. Finally in the third part (chapter 4) additional sensing applications, based on the same nanoparticle sensing platform, are given. To be more specific nanoparticle strain-sensing and bio sensing applications are being discussed.

The thesis is completed by some general remarks/conclusions and by proposing future work prospects.

Keywords: metal nanoparticles, platinum nanoparticles, gold nanoparticles, ink-jet, PHEMA polymer, sputtering, chemical sensor, gas sensor, strain sensor, bio sensor, flexible substrate, flexible sensor, polyimide, platinum, gold, chemiresistor, nano-fabrication, nano-materials, nanotechnology.

P.S.

The English speaking reader is strongly encouraged to study the publications as listed in paragraph 5.2, since the text is written in Greek.

Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή.....	12
1.1 Νανοτεχνολογία/σμίκρυνση των διαστάσεων.....	12
1.2 Η επίπτωση της μετάβασης στην νανοκλίμακα.....	16
1.3 Μέθοδοι σύνθεσης/παραγωγής νανοσωματιδίων.....	18
1.4 Μηχανισμοί αγωγιμότητας.....	19
1.4.1 Φαινόμενα σήραγγας.....	20
1.4.2 Επίδραση φαινομένων φόρτισης.....	25
1.4.3 Μετάβαση από μέταλλο σε ημιαγωγό (metal to insulator transition, MIT).....	28
1.4.4 Μοντέλα αγωγιμότητας που δεν συνάδουν με την συμπεριφορά τύπου Arrhenius.....	29
1.5 Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στα προτεινόμενα μοντέλα αγωγιμότητας.....	35
1.6 Αισθητήρες νανοσωματιδίων.....	39
1.6.1 Εισαγωγή: Μικροαισθητήρες/ MEMS.....	39
1.6.2 Χημικοί αισθητήρες νανοσωματιδίων.....	41
1.6.3 Αισθητήρες νανοσωματιδίων για την παραμόρφωση υποστρωμάτων.....	47
1.6.4 Βιολογικοί αισθητήρες νανοσωματιδίων.....	48
1.7 Πειραματικές τεχνικές κατασκευής των αισθητήρων νανοσωματιδίων.....	51
1.7.1 Τεχνικές εναπόθεσης λεπτών υμενίων (thin films).....	51
1.7.2 Ο εκτυπωτής ink-jet.....	59
Αναφορές.....	62
2. Χημικοί αισθητήρες ηλεκτρικής αντίστασης και χωρητικότητας για αέρια, μέσω της διαδοχικής εκτύπωσης και αυτό-οργάνωσης στρώματος μεταλλικών νανοσωματιδίων και πολυμερούς.....	72
2.1 Εισαγωγή.....	72
2.2 Χημικοί αισθητήρες Ηλεκτρικής αντίστασης.....	74
2.2.1 Πειραματικές διαδικασίες.....	74
2.2.2 Επίδραση πειραματικών παραμέτρων εκτύπωσης και της επιφάνειας εκτύπωσης στην ποιότητα του παραγόμενου φιλμ νανοσωματιδίων.....	76
2.2.3 Ηλεκτρικές μετρήσεις εκτυπωμένων φιλμ νανοσωματιδίων χρυσού.....	77
2.2.4 Απόκριση αισθητήρα ηλεκτρικής αντίστασης υψηλής πυκνότητας νανοσωματιδίων, σε ατμούς χημικών ουσιών.....	82
2.2.6 Παρατηρήσεις.....	91
2.3 αισθητήρες χωρητικότητας.....	93

2.3.1 Αισθητήρες χωρητικότητας υλοποιημένοι με νανοσωματίδια διαμέτρου 100 nm	94
2.3.2 Αισθητήρες χωρητικότητας υλοποιημένοι με νανοσωματίδια διαμέτρου 5 nm ..	95
2.3.3 Παρατηρήσεις	97
2.4 Γενικά συμπεράσματα.....	99
Αναφορές	105
3. Χημικοί αισθητήρες αυτό-οργανωμένων νανοσωματιδίων πλατίνας παραγόμενων μέσω ιοντοβολής και της εκτύπωσης στρώματος πολυμερούς.....	109
3.1 Εισαγωγή.....	109
3.2 Χημικοί αισθητήρες με νανοσωματίδια πλατίνας σε υποστρώματα SiO ₂ /Si.....	111
3.2.1 Πειραματικές διαδικασίες	113
3.2.2 Ρύθμιση της επιφανειακής πυκνότητας των νανοσωματιδίων και κατασκευή του αισθητήρα	116
3.2.3 Αποτελέσματα μέτρησης χημικών αισθητήρων ηλεκτρικής αντίστασης και χωρητικότητας.....	120
3.2.4 Παρατηρήσεις	126
3.3 Χημικοί αισθητήρες με νανοσωματίδια πλατίνας σε υποστρώματα πολυιμιδίου. ...	127
3.3.1 Πειραματικές διαδικασίες.	129
3.3.2 Αποτελέσματα μέτρησης χημικών αισθητήρων.	132
3.3.3 Παρατηρήσεις	138
3.4 Γενικά συμπεράσματα.....	140
Αναφορές	145
4. Εφαρμογές δικτύων αυτό-οργανωμένων νανοσωματιδίων πλατίνας σε συστήματα αισθητήρων παραμόρφωσης και σε βιολογικούς αισθητήρες.	151
4.1 Εισαγωγή.....	151
4.2 Αισθητήρες παραμόρφωσης νανοσωματιδίων πλατίνας με μεταβλητή ευαισθησία	152
4.2.1 Πειραματικές διαδικασίες	153
4.2.2 Αποτελέσματα και συζήτηση.....	156
4.2.3 Παρατηρήσεις	161
4.3 Αισθητήρες νανοσωματιδίων πλατίνας για την ανίχνευση της υβριδοποίησης Δεσοξυριβονουκλεϊκού οξέος (DNA).....	163
4.3.1 Πειραματικές διαδικασίες	164
4.3.2 Αποτελέσματα και συζήτηση.....	167
4.3.3 Παρατηρήσεις	175
Αναφορές	177

5. Επίλογος	180
5.1 Προτάσεις για βελτιώσεις των υπαρχουσών τεχνικών ανάπτυξης αισθητήρων-μελλοντικές προοπτικές	180
5.2 Δημοσιεύσεις/publications list	184
5.2.1 Περιοδικά/journals	184
5.2.2 Συνέδρια/conferences	184
Αναφορές	186

1. Εισαγωγή

1.1 Νανοτεχνολογία/σμίκρυνση των διαστάσεων

Ο όρος “νανοτεχνολογία” χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1974 από τον Ιάπωνα επιστήμονα Norio Taniguchi για να περιγράψει κατασκευές με ανοχές μικρότερες ή ίσες του ενός μικρομέτρου, ενώ στο ευρύτερο προσκήνιο ήρθε στα μέσα του 1980 μέσω του έργου του Eric Drexler. Ως νανοτεχνολογία σήμερα ορίζεται η δημιουργία και η εκμετάλλευση υλικών με δομικά χαρακτηριστικά ανάμεσα σε αυτά των ατόμων και των μακροσκοπικών υλικών, με τουλάχιστον μία από τις διαστάσεις τους στην κλίμακα των νανομέτρων. Οι ιδιότητες που χαρακτηρίζουν τέτοια υλικά είναι διαφοροποιημένες σε σημαντικό βαθμό από αυτές των ατόμων ή των μακροσκοπικών υλικών, ενώ ο στοχευμένος έλεγχος αυτών των ιδιοτήτων μπορεί να οδηγήσει σε νέες ερευνητικές κατευθύνσεις όσο και σε νέα προϊόντα, διατάξεις και τεχνολογίες. Ο βασικός στόχος της νανοτεχνολογίας ακολουθεί την γενικότερη τάση για σμίκρυνση, όπως είχε εκφραστεί ήδη από το 1959 στην γνωστή διάλεξη του R. Feynman με τίτλο: «υπάρχει πολύς χώρος στον πυθμένα». Συνεπώς η πρόκληση που η επιστημονική κοινότητα καλείται να αντιμετωπίσει σήμερα και στην οποία εντάσσεται σαφώς και η νανοτεχνολογία, είναι να ξεπεραστεί ο νόμος του Moore και να ολοκληρωθεί ακόμα μεγαλύτερος αριθμός διατάξεων σε ακόμα μικρότερη επιφάνεια ή όγκο.

Από την δεκαετία του 1980 ήδη και εν μέσω της γενικότερης προσπάθειας σμίκρυνσης των ηλεκτρονικών διατάξεων, νέες κατασκευαστικές τεχνικές (π.χ. LIGA αρχικά και surface & bulk micromachining στη συνέχεια) έδωσαν την δυνατότητα κατασκευής μικρο-ηλεκτρομηχανικών συστημάτων (MEMS). Οι δεκαετίες του 1990 και του 2000 είδαν εκρηκτική ανάπτυξη στον τομέα της νανοεπιστήμης και της τεχνολογίας της, κυρίως χάρη στην διαθεσιμότητα νέων τεχνικών για την σύνθεση νανοϋλικών όσο και νέων εργαλείων για τον χαρακτηρισμό τους. Υπάρχουν σήμερα πληθώρα νέων τεχνικών για την σύνθεση νανοϋλικών ενώ συνεχώς κερδίζει έδαφος η κατανόηση των εξαρτώμενων από το μέγεθός τους ηλεκτρικών, οπτικών και μαγνητικών ιδιοτήτων τους. Επίσης πέρα από τις καθιερωμένες τεχνικές της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, της κρυσταλλογραφίας και της φασματοσκοπίας,

μικροσκοπίες σάρωσης (scanning probe microscopies, π.χ. AFM, STM κ.α.) αποδεικνύονται πολύ σημαντικές στην παραπάνω διερεύνηση. Νέες μέθοδοι για την διαμόρφωση νανοδομών καθώς και νέες ιδέες διατάξεων ανακαλύπτονται συνεχώς. Κανείς θα μπορούσε να συμπυκνώσει τα κύρια χαρακτηριστικά των νανοϋλικών (τα οποία καθορίζουν και ενδεχόμενες εφαρμογές τους) στα παρακάτω:

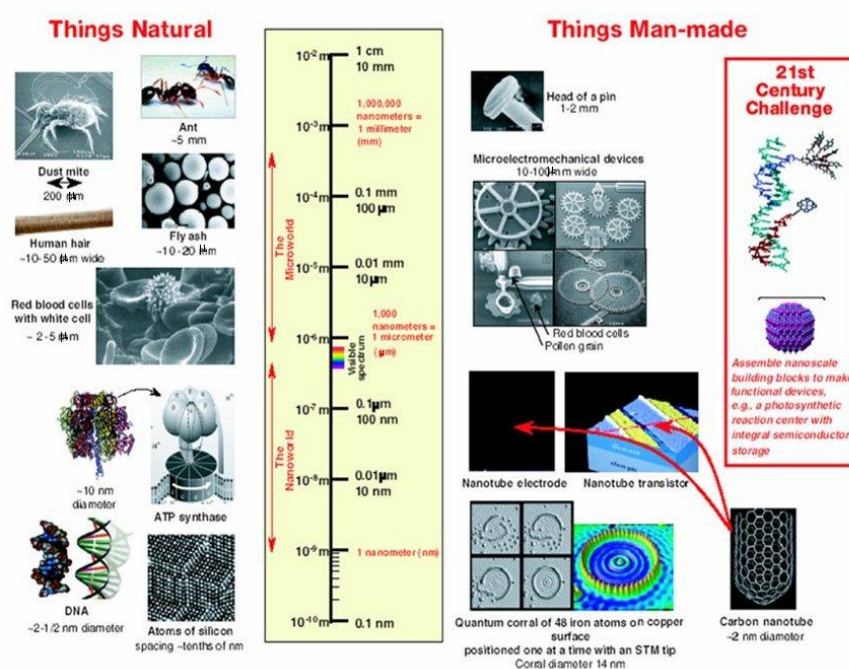
- Υψηλός λόγος επιφάνειας προς όγκο
- Υψηλή δραστικότητα και καταλυτικότητα
- Προσοφητικότητα
- Επιρρεπή προς συσσωμάτωση
- Φυσικά ή συνθετικά υλικά (εικόνα 1)
- Με μεγάλο εύρος εφαρμογών

Ως στόχοι από την άλλη στην περιοχή της νανοτεχνολογίας μπορούν να τεθούν οι παρακάτω:

- Ο απόλυτος έλεγχος των διαδικασιών κατασκευής απομονωμένων νανοδομών καθώς και συνόλων τους ή της συνδεσμολογίας τους.
- Ο έλεγχος και η κατανόηση των βασικών φυσικών/χημικών ιδιοτήτων τους.
- Η διερεύνηση και ανάπτυξη νέων σχεδίων και νέων αρχιτεκτονικών σχεδίασης που θα παράγουν νέα νανοδιάστατα υλικά υψηλής απόδοσης (high performance materials)
- Η άντληση ιδεών και η έμπνευση από το πεδίο των βιολογικών διαδικασιών (bio-inspired systems).
- Η σύνδεση της νανοεπιστήμης με την βιολογία και την μοριακή ηλεκτρονική.
- Η βελτίωση των ήδη υπάρχοντων τεχνικών χαρακτηρισμού και διερεύνησης των νανοϋλικών ενώ παράλληλα αναπτύσσονται νέες τεχνικές χαρακτηρισμού.

Μερικοί από τους τομείς που αναμένεται να επηρεαστούν περισσότερο από οικονομική και κοινωνική άποψη μέσω της ανάπτυξης της νανοτεχνολογίας είναι αυτοί της ανάπτυξης και παραγωγής νέων υλικών και διατάξεων, η νανοηλεκτρονική και η τεχνολογία υπολογιστών αλλά και η ιατρική και ο κλάδος της υγειονομικής περίθαλψης.

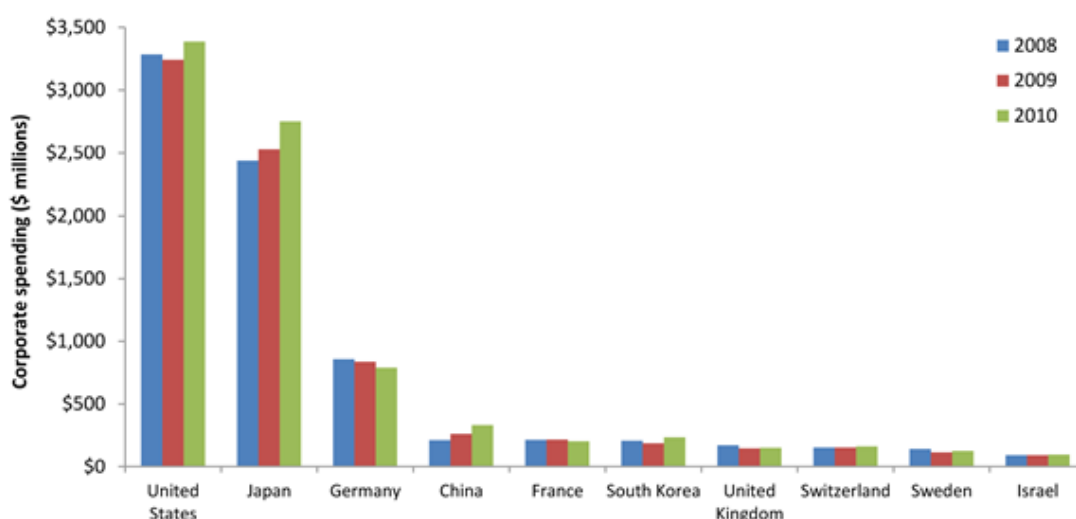
What is Nanoscience & Nanotechnology?



Εικόνα 1. Φυσικά και τεχνητά νανοϋλικά.

Στο οικονομικό πεδίο η έρευνα που σχετίζεται με την νανοτεχνολογία έχει δεχθεί σημαντικότερη χρηματοδότηση ειδικά την τελευταία δεκαετία. Κυβερνήσεις και δημόσιος τομέας πρωταγωνιστούν σε αυτές τις επενδύσεις με αυτές να εκτιμώνται γύρω στα 18 δις. \$ για το χρονικό διάστημα από το 1997 έως και το 2005 ενώ πλέον και ο ιδιωτικός τομέας εμφανίζεται δυναμικά (εικόνα 2). Το μεγαλύτερο μέρος του παραπάνω ποσού επενδύεται στις Η.Π.Α. στην Ευρώπη και την Ιαπωνία. Η σημασία που δίνεται στον τομέα της νανοτεχνολογίας στις Η.Π.Α. φαίνεται και από την σύσταση ειδικού οργανισμού έρευνας και ανάπτυξης (National Nanotechnology Initiative (NNI)) επιφορτισμένου με την ευθύνη του συντονισμού των ερευνητικών προσπάθειών πολλών διαφορετικών παραγόντων. Ο προεδρικός προϋπολογισμός για τον παραπάνω οργανισμό προέβλεπε για το έτος 2007 περισσότερα από 1,2 δις. \$, ανεβάζοντας το συνολικό ποσό που έχει δαπανηθεί από σύστασης του το 2001 σε περισσότερα από 6.5 δις. \$, τριπλασιάζοντας την επένδυση του πρώτου χρόνου ίδρυσης του οργανισμού. Οι επενδύσεις αυτές έχουν φέρει και μεγάλους αριθμούς προϊόντων τα οποία βασίζονται στην νανοτεχνολογία ή περιέχουν νανοϋλικά, μερικά εκ των οποίων βρίσκονται ήδη στην αγορά.

Στην Ευρώπη ειδικότερα έχει θεσπιστεί οδικός χάρτης (road map) για τέσσερις κλάδους της νανοτεχνολογίας: νανοπορώδη υλικά, νανοσωματίδια και νανოსύνθετα, δενδριμερή και λεπτά φιλμ. Το Nanoroadmap project συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή επιτροπή (κομμάτι του FP6) και επεξεργάζεται συγκεκριμένες εφαρμογές στις οποίες αναμένεται να αναπτυχθεί ειδικότερα ο κλάδος των νανοσωματιδίων και των λεπτών φιλμ. Σε πιο πρόσφατες και εξειδικευμένες μελέτες από ερευνητικές και συμβουλευτικές εταιρίες, όπως η Lux research, προβλέπεται πως η αξία των προϊόντων που ενσωματώνουν νανοτεχνολογία θα ανέρχεται σε 2,5 τρις. \$ το 2014. Στην συγκεκριμένη μελέτη ως νανοτεχνολογία περιγράφεται ένα σύνολο εργαλείων και διαδικασιών για τον χειρισμό και την μορφοποίηση της ύλης το οποίο μπορεί να εφαρμοστεί στην ουσία σε κάθε αγαθό που κατασκευάζεται. Από τις αρχές του 2010 και μετά αναμένεται πως η νανοτεχνολογία θα είναι κοινός τόπος μέσω ερευνητικών ανακαλύψεων που στα επόμενα χρόνια θα μετατρέπονται σε προϊόντα. Εφαρμογές υγείας και ποιότητας ζωής (life) έχουν την μεγαλύτερη πιθανότητα να είναι οι πιο σημαντικές εκείνη την περίοδο καθώς νέα νανο-φαρμακευτικά προϊόντα και ιατρικές διατάξεις θα εισέρχονται σταδιακά στην αγορά.



Source: A. Xue and D. Hwang, "Nanotechnology Funding: Corporations Grab the Reins," Lux Research, April 2011.

Εικόνα 2. Οι δέκα χώρες με τις μεγαλύτερες εταιρικές δαπάνες γύρω από την νανοτεχνολογία από το 2008 έως και το 2010 σύμφωνα με έρευνα της Lux Research τον Απρίλιο του 2011.

Αν τέτοιες προβλέψεις δικαιωθούν, τα επόμενα χρόνια θα βλέπουμε ολοένα αυξημένη εξάρτηση από την νανοτεχνολογία και από τα νανοδομημένα υλικά. Οι μεγάλες εταιρείες που ήδη δραστηριοποιούνται στον τομέα της νανοτεχνολογίας και των νανοϋλικών εδώ και πολλά χρόνια εξακολουθούν να επενδύουν έντονα σε νέα προϊόντα ενώ στην Κίνα και την Ιαπωνία ειδικότερα η αλματώδης αύξηση των επενδύσεων στον τομέα αυτό τα τελευταία χρόνια ίσως να οδηγήσει και σε προϊόντα τα οποία δεν έχουν προβλεφθεί σήμερα. Σε κάθε περίπτωση οι μελλοντικές εφαρμογές της νανοτεχνολογίας θα ποικίλουν σε αριθμό ενώ θα συνεχίσουν να ενθουσιάζουν τόσο τον επιστημονικό/ερευνητικό τομέα όσο και τους καταναλωτές.

1.2 Η επίπτωση της μετάβασης στην νανοκλίμακα.

Κατά την μετάβαση από ένα μακροσκοπικό (bulk) υλικό στην νανοκλίμακα πολλές από τις κρίσιμες παραμέτρους που καθορίζουν τις ιδιότητες του υλικού μεταβάλλονται. Αυτή η μεταβολή των μακροσκοπικών ιδιοτήτων του υλικού είναι που έχει προκαλέσει μεγάλο ενδιαφέρον γύρω από τα νανοδομημένα υλικά.

Όταν το μέγεθος του κρυσταλλικού υλικού μειώνεται και τελικά φτάνει σε νανομετρικές διαστάσεις, τότε το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων σθένους είναι συγκρίσιμο με το μέγεθος του κρυστάλλου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι διαθέσιμες ενεργειακές καταστάσεις για τα ηλεκτρόνια να γίνονται διακριτές λόγω του φαινομένου του κβαντικού εντοπισμού και η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των διαφόρων ενεργειακών επιπέδων να εξαρτάται από το μέγεθος του νανοκρυσταλλίτη. Η μέση Ενεργειακή διαφορά μεταξύ των διαδοχικών ενεργειακών καταστάσεων είναι γνωστή ως χάσμα Kubo [1]:

$$\delta = \frac{4E_F}{3N}$$

Όπου E_F η ενέργεια Fermi του κρυστάλλου και N ο αριθμός των ατόμων στον νανοκρυσταλλίτη. Είναι προφανές πως καθώς το μέγεθος του κρυστάλλου

μειώνεται ο διαχωρισμός μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων αυξάνει. Όταν μάλιστα το χάσμα Kubo γίνει μεγαλύτερο από την θερμική ενέργεια των ηλεκτρονίων ο νανοκρύσταλλός μεταβαίνει από την αγώγιμη στην μονωτική κατάσταση (Metal to Insulator transition, MIT). Στην περίπτωση του χρυσού π.χ. η μετάβαση αυτή προκύπτει για νανοσωματίδια ακτίνας 1,2 nm με ενεργειακό χάσμα της τάξης των 0,3 eV [2].

Οι αναλογίες ανάμεσα σε άτομα και νανοσωματίδια επεκτείνονται πέρα από το διακριτό των ενεργειακών επιπέδων. Όπως τα άτομα αποτελούν τους δομικούς λίθους για κάθε υλικό έτσι και τα νανοσωματίδια μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν τεχνητά άτομα για την σύνθεση νέων τεχνητών μακροσκοπικών υλικών με ξεχωριστές ιδιότητες. Στα συμβατικά υλικά οι ιδιότητες τους προκύπτουν εν γένει από την αλληλεπίδραση και την σύζευξη μεταξύ των ατόμων τους, την φύση των ατόμων τους (χημική σύσταση κτλ) καθώς και από την διάταξή τους στον χώρο. Οι ιδιότητες των νανοδομημένων υλικών εξαρτώνται αντίστοιχα από το μέγεθος, την σύνθεση, το σχήμα, το υλικό διασύνδεσης και την διάταξη των νανοσωματιδίων. Αξίζει να σημειωθεί πως στην περίπτωση των νανοϋλικών η σύνθεση των νανοσωματιδίων μπορεί γενικά να διαχωριστεί από την διαδικασία διάταξής τους σε επιφάνειες η οποία πλέον είναι καλά ελεγχόμενη με την δυνατότητα να παράγει συμμετρικές ή μη συμμετρικές δομές νανοσωματιδίων.

Ένα πολύ καλό παράδειγμα της δυνατότητας ελέγχου των ιδιοτήτων τέτοιων υλικών δίνεται μέσω των ποικίλων φαινομένων μεταφοράς φορτίου που θα εξεταστούν πιο διεξοδικά στην επόμενη παράγραφο. Σε κάθε μοντέλο αγωγιμότητας μεταξύ νανοσωματιδίων κρίσιμοι παράμετροι είναι η πυκνότητα και η τιμή των ενεργειακών καταστάσεων των νανοσωματιδίων (εξαρτώνται από το μέγεθος και την χημική φύση του σωματιδίου), ο βαθμός σύζευξης των νανοσωματιδίων (ρυθμίζεται στην διαδικασία "συναρμολόγησης" του φιλμ) και η χωρική τους κατανομή. Τροποποίηση των παραπάνω παραμέτρων οδηγεί αδιαμφισβήτητα και σε διαφορετικά μοντέλα αγωγιμότητας [3] ενώ νανοσωματίδια μπορούν και εμφανίζουν ακόμα και υπεραγωγή χαρακτηριστικά [4]. Η δυνατότητα ρύθμισης του μηχανισμού αγωγιμότητας ενός δικτύου νανοσωματιδίων, με την ύπαρξη μάλιστα πολυάριθμων μηχανισμών, αλλά και η ευελιξία που παρέχουν οδήγησε σε

πολυάριθμες εφαρμογές σε τρανζίστορ [5], στην αποθήκευση πληροφορίας [6], σε χημικούς και βιολογικούς αισθητήρες [7,8] και σε εφαρμογές σκέδασης Raman με επιφανειακή ενίσχυση (SERS) [9].

1.3 Μέθοδοι σύνθεσης/παραγωγής νανοσωματιδίων

Οι τεχνικές για την προετοιμασία νανοσωματιδίων έχουν προχωρήσει πολύ τις τελευταίες δεκαετίες. Τα νανοσωματίδια πλέον μπορούν να προετοιμαστούν με την ταυτόχρονη ρύθμιση του μεγέθους τους και το σχήματός τους με μεθόδους που βασίζονται είτε σε χημικές είτε σε φυσικές διαδικασίες.

Η πιο κοινή μέθοδος για την χημική σύνθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων συνίσταται στην αναγωγή μεταλλικών αλάτων (κυρίως HAuCl_4 , AgNO_3 , AgClO_4 , PtCl_4 , CoCl_2 κ.α.) σε διαλύματα μονής ή διπλής φάσης και με την παρουσία ενός σταθεροποιητικού παράγοντα. Χημικά μόρια μπορούν να χρησιμοποιούνται σε αυτές τις διαδικασίες είτε σαν μονομοριακά περιβλήματα είτε σαν μέσα διασύνδεσης μεταξύ των νανοσωματιδίων. Κατά την διάρκεια της χημικής τους σύνθεσης τα μόρια αυτά μπορούν να ελέγχουν το μέγεθος των παραγόμενων νανοσωματιδίων και να τα σταθεροποιούν αποτρέποντας την συσσωμάτωσή τους με άλλα νανοσωματίδια. Επίσης μπορούν να επηρεάσουν κι άλλες ιδιότητες του σωματιδίου όπως την διαλυτότητά του, την δραστικότητα του σε χημικές αντιδράσεις και τις οπτοηλεκτρονικές του ιδιότητες ενώ μπορεί να παίξουν σημαντικό ρόλο στην συναρμολόγηση νανοσωματιδιακών φιλμ και σε εφαρμογές αίσθησης βιολογικών ή χημικών παραγόντων. Μία καθιερωμένη τεχνική τέλος για την χημική σύνθεση ημιαγωγικών νανοσωματιδίων είναι αυτή που βασίζεται στην πυρόλυση οργανομεταλλικών παραγόντων σε θερμά ρυθμιστικά διαλύματα (τυπικά θερμοκρασίες γύρω από τους $300\text{ }^\circ\text{C}$) [63].

Για την ρύθμιση της διασποράς του μεγέθους των νανοσωματιδίων που προκύπτουν από χημικές διαδικασίες εφαρμόζεται συχνά κατεργασία μετά την σύνθεση των νανοσωματιδίων. Η μέθοδος αυτή ονομάζεται επιλεκτική καθίζηση νανοσωματιδίων βάση του μεγέθους τους και συνίσταται στην προσθήκη του νανοσωματιδιακού διαλύματος μιας χημικής ουσίας που δεν είναι διαλύτης. Για συγκεκριμένες πολικότητες του διαλύματος τα μεγαλύτερα νανοσωματίδια δεν

είναι πλέον διαλυτά στο διάλυμα και οδηγούνται σε καθίζηση. Με την μέθοδο αυτή κανείς μπορεί να επιτύχει διασπορά μεγεθών μικρότερη του 5%.

Οι Φυσικές μέθοδοι παρασκευής νανοσωματιδίων από την άλλη συνίστανται στην υιοθέτηση μεθόδων κατασκευής μακριά από αυτές της υγρής χημείας που περιγράφηκε πριν. Συνήθως μέσω της απορρόφησης ενέργειας άτομα/μόρια ή κομμάτια μεγέθους ελάχιστων νανομέτρων από το υλικό στόχος αποκολλώνται και σχηματίζουν νανοσωματίδια μέσω της συσσωμάτωσής τους. Μία τέτοια μέθοδος είναι ο σχηματισμός νανοσωματιδίων μέσω της αποκόλλησης υλικού λόγω απορρόφησης ακτινοβολίας laser (Laser ablation). Για αυτή την τεχνική στόχοι υλικών εμβαπτισμένοι εντός υδάτινων συνήθως διαλυμάτων ή εκτεθειμένοι στην ατμόσφαιρα, απορροφούν βραχείς παλμούς υψηλής ενέργειας laser και οδηγούνται στην εξάχνωσή τους. Την εξάχνωση ακολουθεί η γρήγορη συμπύκνωση του υλικού (ειδικά εντός του υδάτινου περιβάλλοντος) και η δημιουργία νανοσωματιδίων ο σχηματισμός των οποίων εξαρτάται από τις πειραματικές παραμέτρους του laser (μήκος κύματος και ένταση ακτινοβολίας, εύρος παλμών). Η παραπάνω φυσική διαδικασία παραγωγής συνιστά μια τεχνολογία παραγωγής μικρής κλίμακας και με σημαντικά αυξημένο κόστος. Εναλλακτική τεχνική για την παραγωγή νανοσωματιδίων μέσω φυσικών τεχνικών αποτελεί αυτή της χρήσης της τεχνικής της ιοντοβολής όπως περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο 1.7 των πειραματικών τεχνικών που χρησιμοποιούνται στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

1.4 Μηχανισμοί αγωγιμότητας

Μια από τις πιο ουσιαστικές προκλήσεις που καλείται να αντιμετωπίσει κανείς κατά την μελέτη των μηχανισμών αγωγιμότητας που διέπουν νανοσωματιδιακές δομές είναι ο διεπιστημονικός της χαρακτήρας με στοιχεία χημείας, επιστήμης υλικών, φυσικής ή φυσικοχημείας αλλά και ηλεκτρονικών (ειδικά στο πειραματικό κομμάτι των μετρήσεων ή στην ανάλυση αποτελεσμάτων).

Όσον αφορά τις ηλεκτρονικές ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά που διέπουν την μεταφορά φορτίου στην περίπτωση νανοσωματιδιακών φιλμ, τρεις κύριες

καταστάσεις μπορούν να διακριθούν [10]: (i) Η *μονωτική κατάσταση*, στην οποία το φιλμ αποτελείται από μεμονωμένα και ηλεκτρικά απομονωμένα από τα γειτονικά τους κέντρα νανοσωματιδίων, (ii) Την *quasi μακροσκοπική κατάσταση* στην οποία η επιφανειακή συγκέντρωση των νανοσωματιδίων είναι αρκετά μεγάλη ώστε τα διακριτά κέντρα συσσωμάτωσης νανοσωματιδίων να συγχωνεύονται και να σχηματίζουν αρκετούς αγωγίμους δρόμους διαμέσου του φιλμ και τέλος (iii) μια *ενδιάμεση κατάσταση μετάβασης* κατά την οποία κανείς κινείται γύρω από το όριο της μετάβασης από την μονωτική στην μακροσκοπική κατάσταση. Ειδικά για την τρίτη κατάσταση, η οποία αποτελεί και την πλέον ενδιαφέρουσα κατάσταση αγωγιμότητας, αξίζει να σημειωθεί πως το όριο πάνω από το οποίο σημειώνεται η μετάβαση στην μακροσκοπική κατάσταση αγωγιμότητας συμβαίνει την στιγμή που τουλάχιστον ένα συνεχές αγωγίμο μονοπάτι έχει διαμορφωθεί διαμέσου του φιλμ (percolation threshold). Από αυτή την κρίσιμη τιμή της επιφανειακής συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων και πάνω, στο φιλμ συνυπάρχουν πολλά παράλληλα μονοπάτια αγωγιμότητας. Παρά την διάκριση μεταξύ αυτών των τριών καταστάσεων αγωγιμότητας οι μηχανισμοί μεταφοράς φορτίου που διέπουν κάθε μία από αυτές δεν έχουν ακόμα κατανοηθεί πλήρως και οι προσπάθειες ανάπτυξης ενός ολοκληρωμένου και συνεπούς μοντέλου περιγραφής συνεχίζονται ακόμα.

Παρόλο που η κατανόηση της επιστημονικής κοινότητας γύρω από τους μηχανισμούς αγωγιμότητας παραμένει σε ένα βαθμό περιορισμένη, έχει εξακριβωθεί πως συγκεκριμένα φυσικά φαινόμενα παίζουν σημαίνοντα ρόλο στις παραπάνω διαδικασίες ανάλογα βέβαια και με τα χαρακτηριστικά των νανοσωματιδιακών δομών. Διαδικασίες όπως το φαινόμενο σήραγγας (tunneling), φαινόμενα φόρτισης ηλεκτρονίου (single electron charging), αλμάτων φορτίου (electron hopping), φαινόμενα χωρικής διαταραχής και διαταραχής φορτίου, φαινόμενα percolation, σκέδασης ηλεκτρονίων κ.α. είναι κάποια από τα φαινόμενα που θα συζητηθούν στην συνέχεια

1.4.1 Φαινόμενα σήραγγας

Τα φαινόμενα σήραγγας επιτρέπουν την ροή φορτίου μεταξύ ασθενώς συζευγμένων νησίδων νανοσωματιδίων (περιπτώσεις όπου δεν υπάρχει σημαντική

επικάλυψη μεταξύ των κυματοσυναρτήσεων των νησίδων και αυτές εντοπίζονται κυρίως εντός των νησίδων). Στην συνέχεια θα εξαχθεί η σχέση που διέπει την αγωγιμότητα σε φαινόμενα σήραγγας μεταξύ μετάλλου-μονωτή-μέταλλου.

Κατά την μετάβαση ενός ηλεκτρονίου από το ένα μεταλλικό ηλεκτρόδιο στο άλλο θα πρέπει να φύγει από μία ενεργειακή κατάσταση και να καταλάβει μια κενή ενεργειακή κατάσταση σύμφωνα με την αρχή του Pauli. Η πιθανότητα να βρει μια κατειλημμένη ενεργειακή κατάσταση στο μέταλλο δίνεται από την κατανομή Fermi-Dirac:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-\mu)/k_B T}} \quad (1)$$

Όπου μ το χημικό δυναμικό (η ενέργεια Fermi στους 0 K). Η συνδυαστική πιθανότητα του να βρεθεί μια κενή ενεργειακή στάθμη στο ένα ηλεκτρόδιο και μία κατειλημμένη στο άλλο με ενέργεια E και στις δύο περιπτώσεις είναι

$$f(E) \times [1 - f(E)] \quad (2)$$

υποθέτοντας πως αναφερόμαστε σε πανομοιότυπα ηλεκτρόδια. Αν εφαρμοστεί μια θετική τάση V_b στο ένα ηλεκτρόδιο, το χημικό δυναμικό μεταβάλλεται σε: $\mu - eV_b$. Η κατανομή Fermi-Dirac σε αυτή την περίπτωση δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

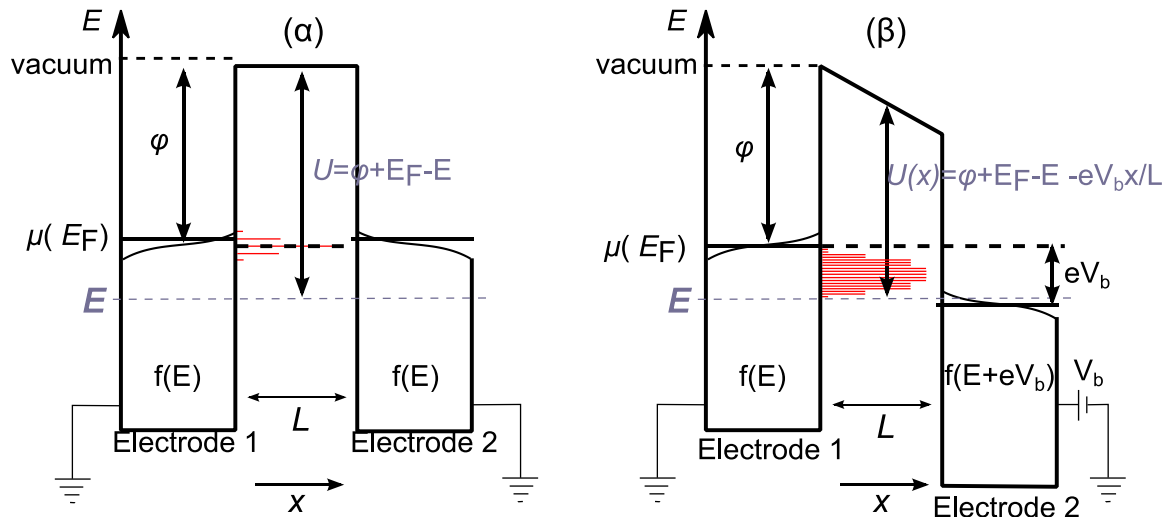
$$f(E + eV_b) = \frac{1}{1 + e^{[(E+eV_b)-\mu]/k_B T}} \quad (3)$$

Η πιθανότητα να βρεθεί μια κενή ενεργειακή στάθμη στο ένα ηλεκτρόδιο και μία κατειλημμένη στο άλλο με ενέργεια E σε αυτή την περίπτωση μεταβάλλεται σε: $F(E) \times [1 - f(E + eV_b)]$. Το ύψος τώρα του φραγμού δυναμικού (για $V_b = 0$) που συναντούν φορείς κατά την μετάβαση μεταξύ των ηλεκτροδίων είναι:

$$U = \varphi + E_f - E \quad (4)$$

Όπου ϕ το έργο εξαγωγής. Για θετικές τιμές του V_b ο φραγμός δυναμικού μεταβάλλεται με την απόσταση σύμφωνα με την σχέση (5) όπως φαίνεται και στην εικόνα 3:

$$U(x) = \phi + E_f - E - eV_b x / L \quad (5)$$



Εικόνα 3. Ενεργειακά διαγράμματα για μία ζεύξη σήραγγας αποτελούμενη από 2 ηλεκτρόδια για (α) $V_b=0$ (β) $V_b>0$.

Σύμφωνα με την δουλειά των Simmons et al [11] συνεκτιμώντας όλες τις αλληλεπιδράσεις που προκύπτουν λόγω της γεωμετρίας της επαφής σήραγγας ανάμεσα σε δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια ο φραγμός δυναμικού U μπορεί να υπολογιστεί από την σχέση:

$$U_{image} = -1.15 \frac{e^2 \ln 2}{16\pi\epsilon_r\epsilon_0} \frac{L}{x(L-x)} \quad (6)$$

Όπου ϵ_0 και ϵ_r οι σχετικές διηλεκτρικές σταθερές του κενού και του μέσου μεταξύ των ηλεκτροδίων. Το ύψος του φραγμού τροποποιείται ως εξής:

$$U(x) = \phi + E_f - E - eV_b x / L - 1.15 \frac{e^2 \ln 2}{16\pi\epsilon_r\epsilon_0} \frac{L}{x(L-x)} \quad (7)$$

Το ύψος του U μπορεί σε πρώτη προσέγγιση να δοθεί από την σχέση (8) [12]

$$\bar{U} = \frac{1}{L} \int_0^L U(x) dx \quad (8)$$

Σε θερμοκρασία δωματίου οι θερμικές διακυμάνσεις είναι της τάξης του $k_B T = 25$ meV πολύ μικρότερες δηλαδή από το ύψος τυπικών φραγμών δυναμικού. Η πιθανότητα μετάδοσης φορτίου λόγω φαινομένου σήραγγας (T) για έναν ευρύ φραγμό δυναμικού φθίνει εκθετικά για αυξανόμενο εύρος φραγμού (L):

$$|T|^2 \approx e^{-2kL} \quad (9)$$

Όπου k η σταθερά απόσβεσης η οποία εξαρτάται από το ύψος του φραγμού (U) και δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$k = \frac{\sqrt{2m\bar{U}}}{\hbar} \quad (10)$$

όπου m η μάζα του ηλεκτρονίου. Σαν παράδειγμα για καθαρά ηλεκτρόδια χρυσού και προσεγγίζοντας τον φραγμό δυναμικού με την τιμή του έργου εξαγωγής ($\phi = 5.1$ eV), η σταθερά k προκύπτει ίση με $k = 1.1 \text{ \AA}^{-1}$. Ο αριθμός ηλεκτρονίων που μετακινούνται διαμέσου της επαφής σήραγγας είναι:

$$\Gamma_{1 \rightarrow 2}(E) = 2 \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E) \rho(E + eV_b) |T(E)|^2 f(E) [1 - f(E + eV_b)] \quad (11)$$

Όπου ρ η πυκνότητα καταστάσεων των ηλεκτροδίων. Αθροίζοντας την συνεισφορά από όλες τις τιμές ενεργειών προκύπτει η συνολική μεταφορά φορέων μέσω φαινομένου σήραγγας από το ηλεκτρόδιο 1 στο ηλεκτρόδιο 2:

$$\Gamma_{1 \rightarrow 2}(E) = 2 \frac{2\pi}{\hbar} \int_0^\infty \rho(E) \rho(E + eV_b) |T(E)|^2 f(E) [1 - f(E + eV_b)] dE \quad (12)$$

Ενώ από το ηλεκτρόδιο 2 στο ηλεκτρόδιο 1:

$$\Gamma_{2 \rightarrow 1}(E) = 2 \frac{2\pi}{\hbar} \int_0^{\infty} \rho(E) \rho(E + eV_b) |T(E)|^2 [1 - f(E)][1 - f(E + eV_b)] dE \quad (13)$$

Ο “καθαρός” αριθμός ηλεκτρονίων που μετακινούνται μεταξύ των 2 ηλεκτροδίων (G) μπορεί να υπολογιστεί αφαιρώντας την εξίσωση (13) από την εξίσωση (12):

$$\Gamma = \Gamma_{1 \rightarrow 2} - \Gamma_{2 \rightarrow 1}$$

Ενώ το ρεύμα λόγω φαινομένου σήραγγας είναι $I = e\Gamma$:

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{\infty} \rho(E) \rho(E + eV_b) |T(E)|^2 [f(E) - f(E + eV_b)] dE \quad (14)$$

Για χαμηλές τιμές πόλωσης ($eV_b \ll E_F$) και σε θερμοκρασία δωματίου τα ενεργειακά επίπεδα κοντά στην ενέργεια Fermi κυριαρχούν στα φαινόμενα σήραγγας. Συνεπώς κανείς μπορεί να απλοποιήσει την παραπάνω σχέση λαμβάνοντας υπόψη την πυκνότητα καταστάσεων και την πιθανότητα μετάδοσης για την ενέργεια Fermi:

$$I \approx \frac{\sigma_0}{e} \int_0^{\infty} [f(E) - f(E + eV_b)] dE \quad (15)$$

Όπου σ_0 :

$$\sigma_0 = \frac{4\pi e^2}{\hbar} \rho(E_F)^2 |T(E_F)|^2 \quad (16)$$

Αναλυτική λύση του ολοκληρώματος στην σχέση (15) δίνει την λύση: eV_b και άρα το ρεύμα σήραγγας γίνεται:

$$I = \sigma_0 V_b \quad (17)$$

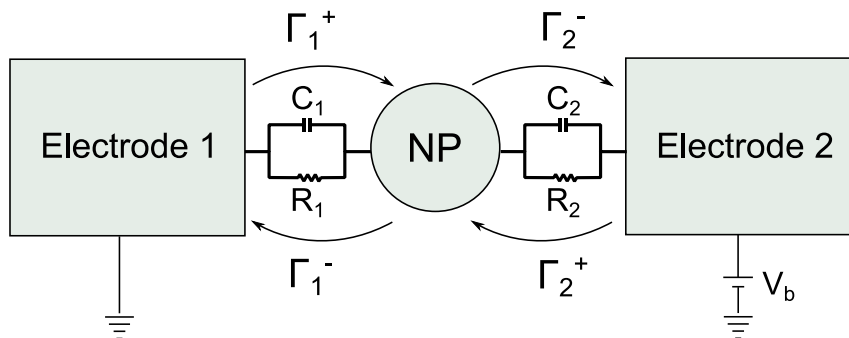
Η εξίσωση (17) υποδεικνύει πως η αγωγιμότητα είναι το σ_0 . Αφού το σ_0 εξαρτάται από το $|T(E_F)|^2 \approx \exp(-2kL)$ η αγωγιμότητα σήραγγας φθίνει εκθετικά με την αύξηση της απόστασης των ηλεκτροδίων και δεν παρουσιάζει κάποια προφανή εξάρτηση από την θερμοκρασία:

$$\sigma_0 \propto \exp(-\beta L) \quad (18)$$

Όπου $\beta=2\kappa$.

1.4.2 Επίδραση φαινομένων φόρτισης

Σε πολυάριθμες αναφορές στην βιβλιογραφία [13,14] διαφαίνεται ότι υπάρχει μια συσχέτιση ανάμεσα στην ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για την μεταφορά φορτίου μεταξύ σωματιδίων (ενέργεια ενεργοποίησης) και στο μέγεθος του νανοσωματιδίου. Συγκεκριμένα για μειούμενη διάμετρο νανοσωματιδίου απαιτούνται και μεγαλύτερες ενέργειες ενεργοποίησης, όπως είναι και αναμενόμενο, κάτι το οποίο φαίνεται να προκύπτει από την φόρτιση των νανοσωματιδίων με φορείς αγωγιμότητας.



Εικόνα 4. Σχηματική αναπαράσταση ισοδύναμου κυκλώματος ζεύξης σήραγγας

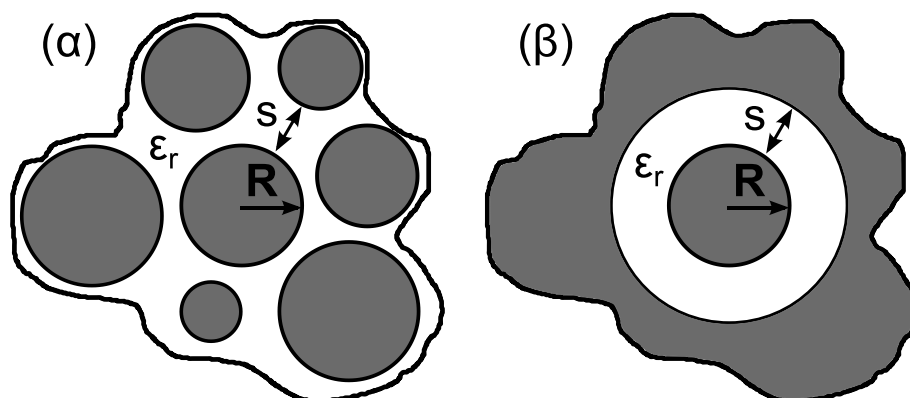
Μία προσέγγιση για να προκύψει η έκφραση για την ενέργεια φόρτισης ενός νανοσωματιδίου είναι να θεωρηθεί το νανοσωματίδιο (ακτίνας R) διαχωρισμένο, με μία μέση απόσταση s , από ένα αγώγιμο περιβάλλον νανοσωματιδίων [10] όπως φαίνεται στην εικόνα 5. Ανάμεσα στο νανοσωματίδιο και στο αγώγιμο περιβάλλον

μπορεί γενικά να υποθεθεί διηλεκτρικό με διηλεκτρική σταθερά ϵ_r . Σε αυτή την προσέγγιση η χωρητικότητα του νανοσωματιδίου είναι:

$$C = 4\pi\epsilon_0\epsilon_r\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R+s}\right)^{-1} = 4\pi\epsilon_0\epsilon_r\frac{R(R+s)}{s} \quad (19)$$

Και η ενέργεια φόρτισης εκφράζεται ως:

$$E_c = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r}\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R+s}\right) = e^2\frac{R^{-1} - (R+s)^{-1}}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r} \quad (20)$$



Εικόνα 5. (α) Αγωγίμο νανοσωματίδιο ακτίνας R διαχωρισμένο από αγωγίμο περιβάλλον με διηλεκτρικό μέσο σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς ϵ_r και με μία μέση απόσταση s . (β) Μοντελοποίηση του νανοσωματιδίου της (α).

Η εξίσωση (20) προβλέπει πως καθώς το R μικραίνει η E_c αυξάνει:

$$\frac{\Delta E_c}{E_c} = -\Delta R\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R+s}\right) \approx -2\frac{\Delta R}{R}, \quad (R \gg s) \quad (21)$$

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία το μήκος και το είδος της μοριακής διασύνδεσης που επιχειρείται πολύ συχνά σε εφαρμογές νανοσωματιδίων που έχουν παραχθεί μαχημικές διαδικασίες επηρεάζει την ενέργεια ενεργοποίησης E_c των δομών [15,16], κάτι το οποίο δεν ενδιαφέρει στην παρούσα εργασία. Η αγωγιμότητα για τιμές τάσης κοντά στο μηδέν, προκύπτει κυρίως από ηλεκτρόνια τα οποία έχουν

ενέργειες ίσες με E_C+E_F [17] ο αριθμός των οποίων μπορεί να υπολογιστεί από την κατανομή Fermi-Dirac:

$$\int_{E_C+E_F}^{\infty} f(E)dE = \int_{E_C+E_F}^{\infty} \frac{dE}{1 + \exp[(E - E_F) / k_B T]} \propto \int_{E_C+E_F}^{\infty} \exp[-(E - E_F) / k_B T] dE = k_B T e^{-E_C/k_B T} \approx e^{-E_C/k_B T} \quad (22)$$

Στην παραπάνω σχέση η κατανομή Fermi-Dirac προσεγγίζεται από την κατανομή Boltzmann ενώ η συνεισφορά του προ-εκθετικού όρου ($k_B T$) αγνοείται σε σχέση με αυτή του εκθετικού όρου ($e^{-E_C/k_B T}$).

Συνδυάζοντας τώρα κανείς τις σχέσεις (18) και (22) και θεωρώντας πως στην γενική περίπτωση ένα φιλμ νανοσωματιδίων είναι χωρικά διαταραγμένο (χωρίς συμμετρία και με τυχαία κατανομή των νανοσωματιδίων) μπορεί να θεωρήσει πως η αγωγιμότητα του φιλμ προκύπτει από τον συνδυασμό των τοπικών αγωγιμοτήτων σ , οι οποίες δίνουν ένα γενικευμένο μοντέλο θερμικά ενεργοποιούμενου φαινομένου σήραγγας τύπου Arrhenius:

$$\sigma = e^{-\beta s} e^{-E_C/k_B T} \quad (23)$$

Όπου s η απόσταση μεταξύ γειτονικών νανοσωματιδίων (L στην σχέση 18 της παραγράφου 1.4.1). Η συνολική αγωγιμότητα του φιλμ είναι ο συνδυασμός αυτών των τοπικών αγωγιμοτήτων ενώ δομικές διαφοροποιήσεις από περιοχή σε περιοχή του φιλμ επηρεάζουν τόσο το s , την E_C και άρα την σ . Η επίδραση όλων αυτών των παραμέτρων αταξίας (μεταβολή μεγέθους νανοσωματιδίων, ενέργειας φόρτισης, τυχαίων φορτίων από το υπόβαθρο της διάταξης) στην αγωγιμότητα σ επιχειρήθηκε να αναλυθεί μέσω προσομοιώσεων Monte-Carlo σε μία αλλά και σε δύο διαστάσεις [18-22]. Από αυτές τις μελέτες προτάθηκε η παρακάτω εξάρτηση για το ρεύμα I από την τάση V :

$$I \propto (V - V_T)^\zeta \quad (24)$$

Όπου V_T η τάση φραγμού δυναμικού Coulomb και ζ εκθέτης ομοιοθεσίας που εξαρτάται από τις διαστάσεις της διάταξης. Σύμφωνα με την θεωρία [18] το ζ γίνεται 1 και 5/3 για μονοδιάστατες και δυσδιάστατες διατάξεις απείρων διαστάσεων αντίστοιχα, ενώ αριθμητικοί υπολογισμοί δείχνουν πως το $\zeta=2$ για δισδιάστατες πεπερασμένες διατάξεις [23]. Ταιριάζοντας κανείς τα πειραματικά του δεδομένα με το παραπάνω μοντέλο μπορεί να κατανοήσει και διαμέσου πόσων μονοπατιών διεξάγεται η αγωγιμότητα στο φιλμ. Επίσης η γραμμική σχέση ανάμεσα σε ρεύμα και τάση δεν υποδηλώνει αναγκαστικά την ύπαρξη ενός και μόνο αγωγίμου μονοπατιού κατά μήκος της διάταξης (για $\zeta=1$ προκύπτει πως αναφερόμαστε σε μονοδιάστατες διατάξεις) μια και μπορεί να αναφερόμαστε σε π.χ. δυσδιάστατο φιλμ του οποίου τα νανοσωματίδια έχουν πλησιάσει τόσο κοντά που πλέον οι κυματοσυναρτήσεις τους επικαλύπτονται ή αλλιώς υπάρχει ισχυρή σύζευξη μεταξύ τους [24]. Σε κάθε περίπτωση αξίζει να σημειωθεί πως δεν είναι καθόλου σπάνιο δύο ή περισσότεροι διαφορετικοί μηχανισμοί αγωγιμότητας, όπως αυτοί που αναλύθηκαν ήδη (θερμικά ενεργοποιούμενο φαινόμενο σήραγγας) ή αυτοί που θα παρουσιαστούν στην συνέχεια (άλματα φορτίου μεταβλητού μήκους VRH), να εμφανίζονται σε διαφορετικά θερμοκρασιακά εύρη για την ίδια διάταξη.

1.4.3 Μετάβαση από μέταλλο σε ημιαγωγό (metal to insulator transition, MIT)

Τα υλικά κατηγοριοποιούνται εν γένει ως μέταλλα ή μη ανάλογα με την συμπεριφορά της αγωγιμότητάς τους καθώς η θερμοκρασία προσεγγίζει το μηδέν. Για μη μεταλλικά υλικά η αγωγιμότητα τείνει στο μηδέν ενώ για μέταλλα τείνει σε μια σταθερή τιμή, κάτι το οποίο προκύπτει από την δομή των ενεργειακών τους ζωνών. Στην περίπτωση των νανοσωματιδίων υπάρχουν μελέτες που υποδεικνύουν μεταβάσεις τέτοιου τύπου σαν συνάρτηση της απόστασης μεταξύ των νανοσωματιδίων [25] που παρατηρούνται συνήθως σε θερμοκρασίες αρκετά χαμηλότερες από αυτήν στην οποία μπορεί κανείς να φτάσει με τον κρυστάτη αζώτου που είναι διαθέσιμος στον τομέα Φυσικής του Ε.Μ.Π. (77 K). Μοντέλα για την πρόβλεψη τέτοιων μεταβάσεων σε κρίσιμες ενδο-αποστάσεις νανοσωματιδίων

έχουν προταθεί όπως για παράδειγμα το μοντέλο Mott-Hubbard [26], το οποίο είχε αρχικά προταθεί στα πλαίσια ενός πλέγματος ατόμων υδρογόνου και percolation-driven μοντέλα τα οποία ασχολούνται με MIT για φιλμ λίγο πριν ή μετά από το κατώφλι του percolation [27].

1.4.4 Μοντέλα αγωγιμότητας που δεν συνάδουν με την συμπεριφορά τύπου Arrhenius

Σε πολλές αναφορές της βιβλιογραφίας έχουν παρατηρηθεί αποκλίσεις από την συμπεριφορά τύπου Arrhenius για φιλμ νανοσωματιδίων με αγωγιμότητα μη μεταλλικού τύπου. Οι συμπεριφορές αυτές γενικά μπορούν να συμπυκνωθούν στην παρακάτω σχέση:

$$\sigma \approx \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\nu} \right] \quad (25)$$

Όπου T_0 σταθερά και η ποσότητα ν διακυμαίνεται από 0 έως και 1. Για $\nu=1$ κανείς παίρνει την συμπεριφορά τύπου Arrhenius όπως περιγράφηκε στην παράγραφο 1.4.2. ενώ συμπεριφορά για $\nu=1/2$ έχει συχνά παρατηρηθεί σε μελέτες νανοσωματιδίων [28-30] και σε πιο “παραδοσιακά” ακόμα κοκκώδη φιλμ μετάλλων [10]. Στις παρακάτω παραγράφους θα εξειδικεύσουμε την περιγραφή μας σε μοντέλα που έχουν προταθεί για να εξηγήσουν συμπεριφορές μη ακέραίου ν .

1.4.4.1 Άλματα φορτίου, μεταβλητού μήκους (Variable-Range Hopping)

Ένα από τα πρώτα μοντέλα που προτάθηκαν για την εξήγηση του μη ακέραίου συντελεστή ν ήταν αυτό του Mott [31]. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό τα φορτία εντοπίζονται στα άτομα δοτών έχοντας ενέργεια E_i , ενώ για την γέννηση ρεύματος απαιτείται να αποκτήσουν θερμική ενέργεια και μέσω αλμάτων να μεταπηδήσουν σε διαφορετική τοποθεσία E_f : $\Delta E_{if} = E_f - E_i$. Σε αυτή την διαδικασία η μεταπήδηση στην κοντινότερη διαθέσιμη “γειτονική” τοποθεσία δεν είναι πάντα η προφανής επιλογή μια και μπορεί να υπάρχουν ενεργειακά προτιμότερες τοποθεσίες (μικρότερο ΔE_{if}) σε πιο απομακρυσμένα σωματίδια. Η διαδικασία μεταπήδησης όμως μέσω φαινομένων σήραγγας δυσχεραίνεται για αυξανόμενες αποστάσεις μεταξύ

τοποθεσιών και τελικά η ενεργειακά βέλτιστη επιλογή μέσω αυτών των δυο διαδικασιών οδηγεί σε κλασματικές τιμές τον συντελεστή ν .

Ας υποθεθεί ένα σύστημα με μία σταθερή πυκνότητα καταστάσεων ρ (έστω ρ ο αριθμός των καταστάσεων ανά μονάδα όγκου και ενέργειας) κοντά στην ενέργεια Fermi: $\rho(E)=\rho(E_F)$. Αν υποθεθεί πως ένα ηλεκτρόνιο μέσω άλματος μετακινείται από μια κατειλημμένη κατάσταση i ($E_i < E_F$) σε μία κενή κατάσταση j ($E_j > E_F$) και πως αυτό συμβαίνει για ένα μικρό ενεργειακό εύρος ΔW : $E_j - E_i \leq \Delta W$, τότε η συγκέντρωση καταστάσεων ΔN (ο αριθμός καταστάσεων ανά μονάδα όγκου) στο ενεργειακό εύρος ΔW δίνεται από:

$$\Delta N = \rho(E_F) \Delta W \quad (26)$$

Και άρα η μέση τιμή του διαχωρισμού μεταξύ των καταστάσεων i και j είναι:

$$r_{ij} \approx \Delta N^{-1/D} = [\rho(E_F) \Delta W]^{-1/D} \quad (27)$$

Όπου D ο αριθμός διαστάσεων του προς μελέτη συστήματος. Η πιθανότητα για μεταφορά μέσω φαινομένου σήραγγας από το i στο j είναι $P_{\text{tunnel}} = \exp(-2kr_{ij})$ ενώ η πιθανότητα της θερμικής απόκτησης μιας ενέργειας ΔW δίνεται από την κατανομή Boltzmann: $P_{\Delta W} = \exp(-\Delta W/k_B T)$. Η συνολική πιθανότητα άλματος τότε δίνεται από το γινόμενο των δύο παραπάνω πιθανοτήτων:

$$P_{\text{hop}} = P_{\text{tunnel}} P_{\Delta W} \approx e^{-2kr_{ij}} e^{-\Delta W/k_B T} \approx \exp \left[-2kr_{ij} - \frac{1}{k_B T \rho(E_F) r_{ij}^D} \right] \quad (28)$$

Η P_{tunnel} μειώνεται εκθετικά ως προς την r_{ij} και η $P_{\Delta W}$ αυξάνει με την r_{ij} . Μεγιστοποιώντας την $P_{\text{hop}}(r_{ij})$ προκύπτει η βέλτιστη απόσταση άλματος r_{hop} :

$$\frac{dP_{\text{hop}}(r_{ij})}{dr_{ij}} = 0 \rightarrow r_{\text{hop}} \approx \left(\frac{D}{2k \rho k_B T} \right)^{1/D} \quad (29)$$

Όπου $\nu=1/(D+1)$. Η αγωγιμότητα όπως προκύπτει από την P_{hop} έχει λοιπόν μια θερμοκρασιακή εξάρτηση σύμφωνα με την μορφή της εξίσωσης (25). Η εξίσωση (29) δείχνει επίσης πως το r_{hop} μεταβάλλεται με την θερμοκρασία και μάλιστα μειώνεται ανάλογα με: $T^{-\nu}$. Ένας μηχανισμός αγωγιμότητας αυτής της μορφής είναι γνωστός ως μηχανισμός αλμάτων φορτίου μεταβλητού μήκους (VRH). Στον μηχανισμό αλμάτων φορτίου πλησιέστερου γείτονα (Nearest-neighbor hopping, NNH) το μήκος αλμάτων φορτίου δεν μεταβάλλεται με την θερμοκρασία και η αγωγιμότητα συμπεριφέρεται ανάλογα με την αγωγιμότητα τύπου Arrhenius (εξίσωση 23) ενώ αξίζει να σημειωθεί πως για ντοπαρισμένους μακροσκοπικούς ημιαγωγούς κοντά στο όριο της MIT, εξάρτηση του τύπου $\nu=1/4$ έχει παρατηρηθεί [32] πειραματικά.

Σε ένα σύστημα όπου οι αλληλεπιδράσεις Coulomb δεν μπορούν να αγνοηθούν, οι Efros και Shklovskii έδειξαν [33] πως προκύπτει μια αγωγιμότητα με εξάρτηση τύπου $\nu=1/2$. Το κύριο επιχείρημά τους ήταν πως σε ένα τέτοιο σύστημα η μεταβολή της ενέργειας λόγω της μεταφοράς φορτίου κατά την μετάβαση από την κατάσταση i στην κατάσταση j είναι:

$$\Delta_{ij} = E_j - E_i - \frac{e^2}{4\pi\epsilon\Delta E_{ij}} > 0 \quad (30)$$

Όπου ο τελευταίος όρος της εξίσωσης είναι η έλξη Coulomb για ένα ζευγάρι οπής ηλεκτρονίου και ϵ η διηλεκτρική σταθερά του συστήματος. Αν η αλλαγή δεν ήταν θετική τότε το παραπάνω θα μπορούσε να προκύψει αυθόρμητα και στιγμιαία και η κατάσταση j δεν θα ήταν πάνω από την ενέργεια Fermi σε αντίθεση με τις υποθέσεις. Το ότι η $\Delta_{ij}>0$ απαιτεί οι καταστάσεις i και j να είναι διαχωρισμένες από μία απόσταση:

$$r_{ij} > \frac{e^2}{4\pi\epsilon\Delta E_{ij}} \quad (31)$$

Αν και οι δύο καταστάσεις (i και j) είναι κοντά στην ενέργεια Fermi τότε η ΔE_{ij} είναι μικρή και η r_{ij} μεγάλη δηλαδή με άλλα λόγια η συγκέντρωση καταστάσεων κοντά στην ενέργεια Fermi πρέπει να είναι πολύ μικρή και ειδικά στην ενέργεια Fermi να μηδενίζεται. Σύμφωνα επίσης με την σχέση (31) η συγκέντρωση καταστάσεων σε ένα εύρος ΔW δεν μπορεί να υπερβεί την τιμή $\Delta N \approx r_{ij}^{-3} = \frac{(4\pi\varepsilon)^3 \Delta W^3}{e^6}$ που σημαίνει πως η πυκνότητα καταστάσεων $\rho(\Delta W) = \Delta N / \Delta W$ είναι:

$$\rho(\Delta W)_{ES} = \alpha \frac{(4\pi\varepsilon)^3 \Delta W^2}{e^6} \quad (32)$$

Όπου α αριθμητικός συντελεστής. Άρα καθώς η ΔW τείνει στο μηδέν η πυκνότητα καταστάσεων μειώνεται ανάλογα με την: ΔW^2 κάτι το οποίο έχει σαν αποτέλεσμα ένα ομαλό χάσμα Coulomb (soft Coulomb gap) μια και η πυκνότητα καταστάσεων μηδενίζεται μόνο στην ενέργεια Fermi.

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση (32) κανείς μπορεί να τροποποιήσει το μοντέλο του Mott για το VRH και να καθοριστεί η θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας. Ενώ στο Mott-VRH η ΔN κοντά στην ενέργεια Fermi είναι ανάλογη με το ΔW (σχέση 26) στο ES-VRH μοντέλο η ύπαρξη αλληλεπιδράσεων Coulomb γεννά μια ΔN που δίνεται από την σχέση:

$$\Delta N = \int_0^{\Delta W} \rho(E) dE = \frac{\alpha}{3} \frac{(4\pi\varepsilon)^3}{e^6} \Delta W^3 \quad (33)$$

Για τρισδιάστατες δομές ο μέσος διαχωρισμός δίνεται λοιπόν από:

$$r_{ij} = \left(\frac{3}{4\pi\Delta N} \right)^{1/3} \quad (34)$$

Χρησιμοποιώντας λοιπόν κανείς την εξίσωση (34) για τον υπολογισμό της αγωγιμότητας προκύπτει:

$$g \propto \exp \left[- \left(\frac{T_0^{ES}}{T} \right)^{1/2} \right] \quad (35)$$

Όπου $T_0^{ES} = \beta \frac{e^2 k}{4\pi\epsilon k_B}$ και β είναι μια αριθμητική σταθερά. Για τρισδιάστατα συστήματα αριθμητικοί υπολογισμοί έχουν δώσει στο β την τιμή 2,8 [34]. Η βέλτιστη απόσταση άλματος και η βέλτιστη ενεργειακή διαφορά δίνονται αντίστοιχα από τις σχέσεις (36) και (37):

$$r_{hop} = (1/4k) \left(\frac{T_0^{ES}}{T} \right)^{1/2} \quad (36)$$

$$\Delta W_{hop} = (kB/2)(T_0^{ES}T)^{1/2} \quad (37)$$

Η T_0^{ES} μπορεί να προκύψει από αριθμητική προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα ενώ άλλες παράμετροι όπως η βέλτιστη απόσταση άλματος μπορούν να υπολογιστούν στην συνέχεια. Για να ισχύει το μοντέλο ES-VRH πρέπει να ικανοποιούνται πέρα από όλα τα άλλα κάποιες συνθήκες: (i) Αφού το μοντέλο προϋποθέτει κατανομή Boltzmann τότε $\Delta W_{hop} > k_B T$ που αντιστοιχεί σε $T_0^{ES} > 4T$ (ii) Υπάρχει ένα ανώτατο όριο για τις τιμές της ΔW_{hop} μια και το μοντέλο ισχύει μόνο μεταξύ καταστάσεων εντός του χάσματος Coulomb (iii) Οι αποστάσεις αλμάτων πρέπει να είναι σημαντικά μεγαλύτερες από αυτές μεταξύ των γειτονικών σωματιδίων (s), καθώς η r_{hop} τείνει στην s τότε κυριαρχούν φαινόμενα NNH με σταθερή τιμή για τις αποστάσεις αλμάτων και αγωγιμότητα τύπου Arrhenius. Σε αρκετές αναφορές της βιβλιογραφίας υπάρχουν αναφορές όπου παρατηρείται το ES-VRH αν και με αρκετά σκοτεινά σημεία [35-37]. Πολλές φορές οι ενέργειες ενεργοποίησης των υλικών ξεπερνούν την $k_B T$ και άρα το ομαλό χάσμα Coulomb που απαιτείται πρακτικά δεν υφίσταται [34]. Επίσης όπως αναφέρθηκε το μοντέλο απαιτεί οι αποστάσεις αλμάτων φορτίου να είναι αρκετά μεγαλύτερες από αυτές των γειτονικών σωματιδίων. Προσαρμογή των εξισώσεων του μοντέλου σε πειραματικά δεδομένα παρόλα αυτά εξαγάγει αποστάσεις αλμάτων που μπορεί να

είναι ακόμα και της τάξης των εκατοντάδων nm κάτι το οποίο τις καθιστά μη ρεαλιστικές με δεδομένη την άμεση φθορά των κυματοσυναρτήσεων των ηλεκτρονίων μακριά από τα νανοσωματίδια σε ένα μονωτικό περιβάλλον [23].

1.4.4.2 Δίκτυα νανοσωματιδίων με τυχαίες αντιστάσεις.

Μια διαφορετική προσέγγιση για να εξηγηθούν μοντέλα αγωγιμότητας με $\nu=1/2$ είναι το να θεωρηθούν τα σύνολα των νανοσωματιδίων σαν δίκτυα τυχαίων αντιστάσεων. Σε αυτή την προσέγγιση κάθε ζεύγος νανοσωματιδίων μπορεί να θεωρηθεί πως χαρακτηρίζεται από μία αντίσταση:

$$R_{ij} = R_0 e^{2ks_{ij}} e^{E_{ij}/k_B T} \quad (38)$$

Όπου s_{ij} είναι η απόσταση μεταξύ τους και E_{ij} η ενέργεια ενεργοποίησης. Κατά τόπους παραλλαγές και μεταβολές στην απόσταση μεταξύ σωματιδίων και στην ενέργεια ενεργοποίησης επιφέρουν μεγάλες αλλαγές στην αντίσταση. Η αντίσταση του δικτύου νανοσωματιδίων σε αυτή την περίπτωση μπορεί να εκτιμηθεί θεωρώντας πως στο φιλμ αναπτύσσεται ένα μονοπάτι ελάχιστης αντίστασης το οποίο συνδέει τα νανοσωματίδια. Ένα τέτοιο μονοπάτι μπορεί να βρεθεί αν για μια τυχαία αντίσταση R , κανείς θεωρήσει ότι δύο νανοσωματίδια συνδέονται μόνο αν η $R_{ij} < R$. Έστω επίσης πως το τμήμα των συνδεδεμένων νανοσωματιδίων είναι η ρ . Αν η R είναι πολύ μικρή τότε ένα πολύ μικρό κομμάτι των νανοσωματιδίων συνδέονται και άρα όταν $R \rightarrow 0$ και η $\rho \rightarrow 0$. Όσο η R αυξάνεται τόσο η ρ αυξάνεται και όταν η R τείνει στο άπειρο όλα τα νανοσωματίδια είναι συνδεδεμένα και η $\rho \rightarrow 1$. Υπάρχει συνεπώς μία κρίσιμη τιμή της αντίστασης R_c , για την οποία τα συνδεδεμένα σωματίδια σχηματίζουν μία αγωγή αλυσίδα ή μονοπάτι ελάχιστης αντίστασης διαμέσου του φιλμ. Η ποσότητα των συνδεδεμένων νανοσωματιδίων όταν η R γίνει R_c , αντιστοιχεί στο όριο του percolation, ρ_c . Το ρ_c είναι χαρακτηριστικό του δικτύου των νανοσωματιδίων και εξαρτάται μόνο από τα γεωμετρικά τους χαρακτηριστικά. Για να εκτιμηθεί η R_c κανείς πρέπει να γνωρίζει την κατανομή των αντιστάσεων R_{ij} . Αν δηλώσει την κατανομή αυτή σαν $f(R_{ij})$ τότε η R_c δίνεται από:

$$\int_0^{R_c} f(R_{ij}) dR_{ij} = p_c \quad (39)$$

Οι Mueller et al. [38-40] έχουν δείξει πως επιλέγοντας τετραγωνικές συναρτήσεις κατανομής για τις ποσότητες $2k_{ij}$ και $E_{ij}/k_B T$ (f_λ και f_ε αντίστοιχα), τότε η αγωγιμότητα παρουσιάζει ξανά εξάρτηση τύπου $\nu=1/2$ σύμφωνα με την προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά αποτελέσματα. Συγκεκριμένα επέλεξαν τυχαία (και μετά από επιτυχή προσαρμογή στα πειραματικά τους αποτελέσματα) τις εξής συναρτήσεις:

$$f_\lambda(\lambda_{ij}) = \begin{cases} 1/\Delta\lambda, & \text{για } \lambda_M - \frac{\Delta\lambda}{2} \leq \lambda_{ij} \leq \lambda_M + \frac{\Delta\lambda}{2} \\ 0, & \text{σε κάθε άλλη περίπτωση} \end{cases} \quad (40)$$

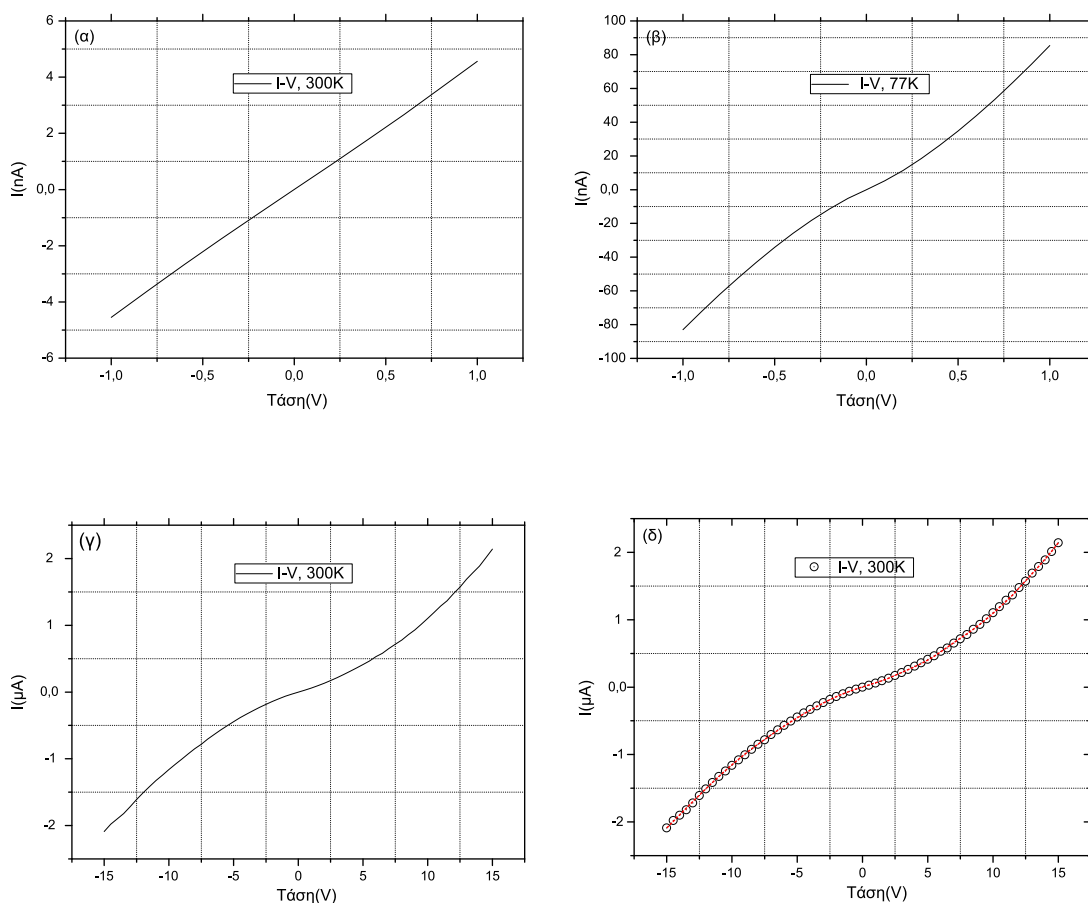
$$f_\varepsilon(\varepsilon_{ij}) = \begin{cases} 1/\Delta\varepsilon, & \text{για } \varepsilon_M - \frac{\Delta\varepsilon}{2} \leq \varepsilon_{ij} \leq \varepsilon_M + \frac{\Delta\varepsilon}{2} \\ 0, & \text{σε κάθε άλλη περίπτωση} \end{cases} \quad (41)$$

Όπου $\lambda_M=2k_{sM}$ και $\varepsilon_M=E_M/k_B T$, αναπαριστώντας μέσες τιμές, ενώ $\Delta\lambda$ και $\Delta\varepsilon$ είναι τα εύρη των κατανομών. Αν θεωρηθεί πως οι παραπάνω κατανομές είναι ευρείες τότε προκύπτει πως η αγωγιμότητα εμφανίζει εξάρτηση τύπου $\nu=1/2$, για στενές κατανομές κατέληξαν σε αγωγιμότητα τύπου Arrhenius.

1.5 Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στα προτεινόμενα μοντέλα αγωγιμότητας

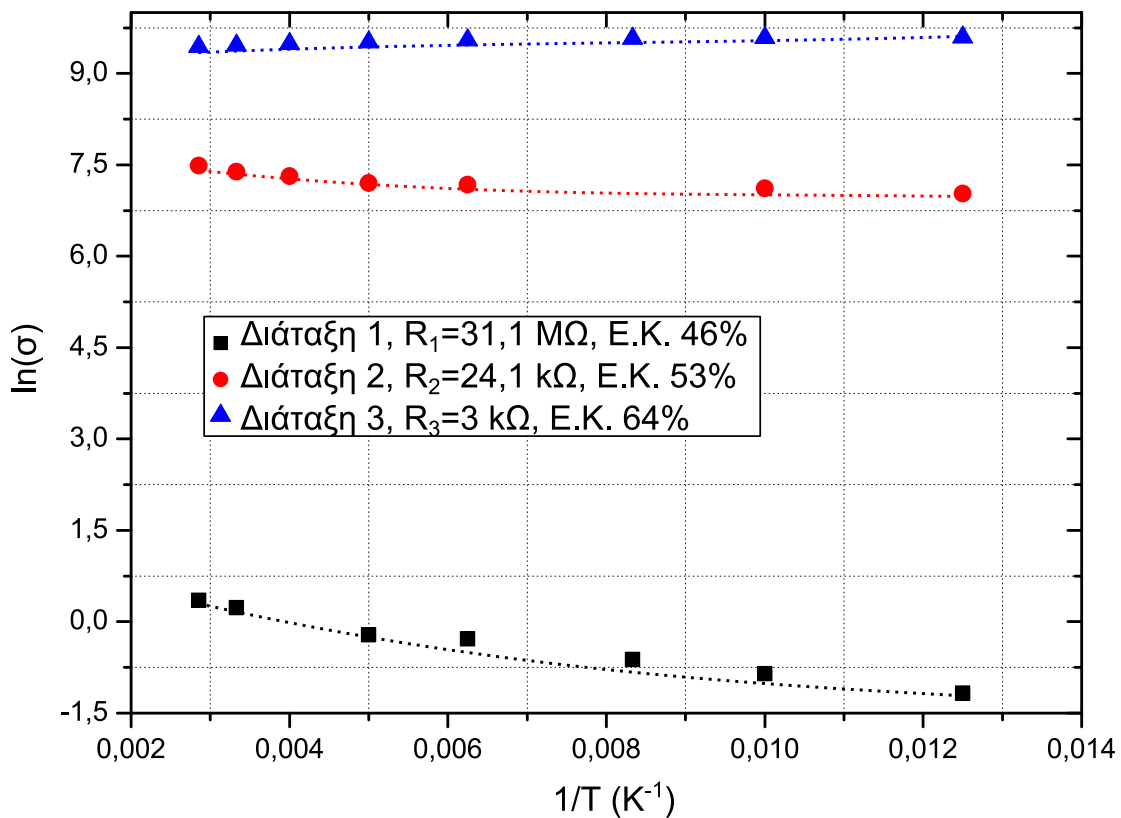
Στην εικόνα 6 παρουσιάζονται τέσσερις τυπικές γραφικές παραστάσεις μετρήσεων Ρεύματος-Τάσης για δίκτυα αυτό-οργανωμένων νανοσωματιδίων πλατίνας και χρυσού. Οι συγκεκριμένες μετρήσεις αναφέρονται σε νανοσωματίδια πλατίνας για δύο διαφορετικές επιφανειακές πυκνότητες ενώ παρεμφερή αποτελέσματα προέκυψαν και για φιλμ νανοσωματιδίων χρυσού εκτυπωμένα μέσω ink-jet. Είναι φανερό πως για μικρές τάσεις (εικόνα (α)) η μη γραμμική εξάρτηση που προκύπτει για το ρεύμα και την τάση δεν είναι φανερή. Αντιθέτως αυξάνοντας τις τιμές της

πόλωσης όπως αυτό φαίνεται στην εικόνα (γ), ο μη γραμμικός χαρακτήρας αποκαλύπτεται. Στην εικόνα (δ) φαίνεται η προσαρμογή της σχέσης (24) στα πειραματικά δεδομένα των χαρακτηριστικών ρεύματος-τάσης. Από την αριθμητική προσαρμογή το ζ προκύπτει: $\zeta=1,98$ και η $V_T=0.63$ V. Ανάλογες τιμές προκύπτουν για το σύνολο των χαρακτηριστικών ρεύματος-τάσης ενώ είναι σε συμφωνία με την βιβλιογραφία για δυσδιάστατη πεπερασμένη δομή νανοσωματιδίων [41-43].



Εικόνα 6. Γραφικές παραστάσεις ρεύματος τάσης (I-V) Οι εικόνες (α), (γ) και (δ) αναφέρονται σε διάταξη νανοσωματιδίων με αντίσταση αρκετών MΩ ενώ οι χαρακτηριστικές I-V είναι μετρημένες σε διαφορετικά εύρη τάσεων ώστε να αναδειχθεί η μη γραμμική εξάρτηση της σχέσης (24). Στην εικόνα (δ) με διακεκομμένη γραμμή παρουσιάζεται η προσαρμογή της εξίσωσης (24) στα πειραματικά δεδομένα με $\zeta=2$. Στην εικόνα (β) φαίνεται η ανάδειξη των μη γραμμικών φαινομένων στις χαρακτηριστικές I-V για χαμηλές θερμοκρασίες

Για να εκτιμηθεί από την άλλη ο μηχανισμός αγωγιμότητας που διέπει τις παραγόμενες δομές νανοσωματιδίων διεξήχθησαν μετρήσεις αντίστασης/αγωγιμότητας των διατάξεων για θερμοκρασίες ανάμεσα στα 77K και τα 300 K. Η αγωγιμότητα σ σε συστήματα ενδο-διαπλεγμένων ηλεκτροδίων προκύπτει από την σχέση: $R_{\Omega} = \left(\frac{1}{\sigma}\right)\left(\frac{w}{dL}\right)\frac{1}{(n-1)}$ όπου R_{Ω} η μετρούμενη πειραματικά αντίσταση, W το διάκενο των ηλεκτροδίων, d το πάχος του φιλμ, L το μήκος του δακτύλου του ηλεκτροδίου και n ο αριθμός των δακτύλων. Η παραπάνω



Εικόνα 7. Γραφική παράσταση του λογάριθμου της αγωγιμότητας συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για τρεις διαφορετικές διατάξεις νανοσωματιδίων πλατίνας με μεταβαλλόμενη επιφανειακή κάλυψη (Ε.Κ.) νανοσωματιδίων και άρα αντίσταση. Οι διακεκομμένες γραμμές αναπαριστούν την προσαρμογή της εξίσωσης (23) στα πειραματικά δεδομένα.

σχέση προκύπτει πολύ απλά αν τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των ηλεκτροδίων και του νανοσωματιδιακού φιλμ εισαχθούν στην κλασική εξίσωση για την ειδική αντίσταση: $\rho=R(A/l)$, όπου A η διατομή και l το μήκος του αγωγού. Ένα τυπικό

αποτέλεσμα αυτών των μετρήσεων είναι και το γράφημα της εικόνας 7 το οποίο εμφανίζεται στην παράγραφο 3.2.2 του κεφαλαίου 3 (εικόνα 4(β)). Στην εικόνα 7 μπορεί κανείς να δει την μεταβολή της αγωγιμότητας σαν εξάρτηση της θερμοκρασίας ενώ οι διακεκομμένες γραμμές είναι η προσαρμογή της εξίσωσης (23) στα πειραματικά δεδομένα, εισάγοντας τις ενέργειες ενεργοποίησης όπως αυτές προέκυψαν από την κλίση του γραφήματος 4(β) της παραγράφου 3.2.2. Η προσαρμογή του μοντέλου της εξίσωσης (23) (θερμικά ενεργοποιούμενο φαινόμενο σήραγγας) στα πειραματικά δεδομένα είναι πάρα πολύ ικανοποιητική και υποδεικνύει πως στο συγκεκριμένο θερμοκρασιακό εύρος μετρήσεων ο μηχανισμός αγωγιμότητας είναι τύπου Arrhenius με φαινόμενα αλμάτων φορτίου στον κοντινότερο γείτονα (NNH).

Από την άλλη προσαρμογή στα παραπάνω δεδομένα μοντέλων κλασματικής εξάρτησης για τον συντελεστή ν της αγωγιμότητας σύμφωνα με την εξίσωση (25) έδωσαν καλή προσέγγιση των πειραματικών σημείων του γραφήματος της εικόνας 7 αλλά μη αποδεκτές τιμές πειραματικών παραμέτρων. Πιο συγκεκριμένα προσαρμογές του μοντέλου αλμάτων φορτίου μεταβλητού μήκους (VRH) με ελεύθερη παράμετρο κατά την προσαρμογή την τιμή του ν δεν έδωσαν αποτέλεσμα. Με σταθερή τιμή για το ν ίση με: $\nu=1/2$ (ES-VRH), η προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα ήταν ικανοποιητική δίνοντας όμως μήκη αλμάτων φορτίου τα οποία κρίνονται μη αποδεκτά για τα συγκεκριμένα συστήματα νανοσωματιδίων (50-70 nm για επιτρεπτές θερμοκρασίες σύμφωνα με το ES-VRH: 80-120 K). Επίσης το μήκος εντοπισμού ξ το οποίο προκύπτει από την σχέση: $T_0 = 2.8e^2 / 4\pi\epsilon_0\xi k_B$ [44] όπου T_0 είναι παράμετρος του μοντέλου ES=VRH και προκύπτει από την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων, είναι της τάξης των λίγων νανομέτρων (1-3 nm) το οποίο είναι σε πλήρη αντίθεση με τα προαναφερθέντα μήκη αλμάτων. Τέλος τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν κατά τις μετρήσεις αγωγιμότητας σε διαφορετικές θερμοκρασίες δεν απέτυχαν να προσομοιωθούν, όπως φάνηκε νωρίτερα, από το θερμικά ενεργοποιούμενο μοντέλο αγωγιμότητας τύπου Arrhenius. Σε περιπτώσεις που το μοντέλο τύπου Arrhenius φαίνεται να αποτυγχάνει (συνήθως σε χαμηλότερες θερμοκρασίες) και η αγωγιμότητα παρουσιάζει μια εξάρτηση τύπου $\nu=1/2$, μοντέλα τύπου VRH ή percolation driven

μοντέλα δείχνουν συχνά να εξηγούν τα πειραματικά αποτελέσματα καταλήγοντας μάλιστα σε δύο μηχανισμούς αγωγιμότητας ανάλογα με την θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται το σύστημα (π.χ. συνύπαρξη percolation και Arrhenius ή συνύπαρξη ES-VRH και Arrhenius σε χαμηλότερες και υψηλότερες θερμοκρασίες αντίστοιχα) [38-44].

1.6 Αισθητήρες νανοσωματιδίων

1.6.1 Εισαγωγή: Μικροαισθητήρες/ MEMS

Πριν παρουσιαστούν εξειδικευμένες εφαρμογές των νανοσωματιδίων σε διάφορες τεχνολογίες αισθητήρων, αξίζουν να συζητηθούν εν συντομία η ιστορική εξέλιξη του κλάδου των μικροαισθητήρων αλλά και τα βασικά τους χαρακτηριστικά. Οι παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η επιτυχής κατασκευή αισθητήρων είναι η απόδοση του αισθητήρα (σε σχέση με τα τεχνικά του χαρακτηριστικά), το κόστος κατασκευής του και η αξιοπιστία του σε βάθος χρόνου. Η σμίκρυνση των φυσικών διαστάσεων των αισθητήρων και η ανάπτυξη του κλάδου των μικροαισθητήρων (αισθητήρες με διαστάσεις <100 μm) συμβάλλουν σημαντικά στις παραπάνω απαιτήσεις μια και το μικρότερο μέγεθος σημαίνει μικρότερο βάρος και φορητότητα των διατάξεων, χρήση λιγότερων υλικών και πιο οικονομικών διαδικασιών επεξεργασίας και τέλος την ανάπτυξη νέων πεδίων εφαρμογών (π.χ. ανάπτυξη συστοιχιών αισθητήρων). Η σμίκρυνση συνεπώς συμβάλλει στην βελτιστοποίηση όλων των χαρακτηριστικών των αισθητήρων όπως για παράδειγμα στα κατώτατα όρια ανίχνευσης, στην ακρίβεια, στην ευαισθησία, στην γραμμικότητα, στον χρόνο απόκρισης και σε άλλα τεχνικά χαρακτηριστικά, όπως αυτά ορίζονται στην βιβλιογραφία [45].

Τις τρεις τελευταίες δεκαετίες στον κλάδο των μικροαισθητήρων κυριαρχούν απόλυτα αισθητήρες βασισμένοι σε μικρο ηλεκτρο-μηχανικά συστήματα, γνωστά και ως MEMS. Η χρήση του όρου MEMS σήμερα χρησιμοποιείται με διασταλτική ερμηνεία καθώς πολλές από τις διατάξεις που χαρακτηρίζονται ως MEMS δεν είναι ούτε ηλεκτρομηχανικές, ούτε απαραίτητα αποτελούν κάποιο σύστημα. Γενικά σήμερα με τον όρο αυτόν τείνει κανείς να περιγράψει διατάξεις μικρομετρικών

διαστάσεων με τρισδιάστατες δομές κατασκευασμένες από πυρίτιο, οι οποίες κατασκευάζονται μέσω τεχνικών των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων πυριτίου και της μικροηλεκτρονικής. Η τεχνολογία των MEMS έχει τις ρίζες τις στο 1954 και στα εργαστήρια Bell όπου έγινε η πρώτη αναφορά σε φαινόμενα πιεζο-αντίστασης σε συσκευές παρασκευασμένες από πυρίτιο και γερμάνιο. Στα μέσα της δεκαετίας του 1950 ερευνητές είχαν ήδη ξεκινήσει να διερευνούν κατά πόσο οι τεχνολογικές επαναστάσεις που είχαν οδηγήσει στην γένεση και την έκρηξη της μικροηλεκτρονικής μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για να ανανεώσουν το πεδίο της τεχνολογίας αισθητήρων. Το ερώτημα όλων ήταν εάν οι σύγχρονοί τους, ογκώδεις ηλεκτρομηχανικοί αισθητήρες θα μπορούσαν να αντικατασταθούν από μικρούς και ανθεκτικούς αισθητήρες κατά τον ίδιο τρόπο που το τρανζίστορ αντικατέστησε την λυχνία ενίσχυσης.

Τα επόμενα χρόνια μια σειρά από τεχνολογικές καινοτομίες που παρουσιάστηκαν στα εργαστήρια Bell και Honeywell προετοίμασαν το έδαφος για τα πρώτα πραγματικά MEMS, στις αρχές του 1970, που αφορούσαν αισθητήρες πίεσης κατασκευασμένους από πυρίτιο. Τα τελευταία 60 χρόνια πολλά έχουν γίνει στον χώρο των μικροαισθητήρων και των MEMS. Η τεχνολογία των MEMS υπήρξε εξαιρετικά επιτυχημένη στο πεδίο των φυσικών αισθητήρων (physical sensors) παράγοντας πληθώρα μικρών ανθεκτικών διατάξεων όπως επιταχυνσιόμετρα, αισθητήρες παραμόρφωσης, ροής αέρα, πίεσης, γυροσκόπια, μικρόφωνα και πιο πρόσφατα αισθητήρες περιστροφής. Πολλές διατάξεις έχουν σχεδιαστεί έτσι ώστε να καλύπτουν τις ανάγκες της αυτοκινητοβιομηχανίας με εκατομμύρια μικροαισθητήρων να χρησιμοποιούνται για την διαχείριση των μηχανών, για την ενεργοποίηση αερόσακων, για τον έλεγχο της σταθερότητας οχημάτων και σε συστήματα GPS. Την μεγαλύτερη επίδραση παρόλα αυτά την είχαν στο πεδίο των αισθητήρων πίεσης όπου κυριολεκτικά σήμερα αντίστοιχες εφαρμογές κυριαρχούν σε κάθε πεδίο (ιατρική, αεροναυπηγική, έλεγχο παραγωγής, αυτοκινητοβιομηχανία, αυτοματισμοί). Οι σημερινοί μικροαισθητήρες πίεσης έχοντας προοδεύσει σημαντικά, μπορούν να είναι εξαιρετικά μικροί σε διαστάσεις, να εκμεταλλεύονται πιεζοηλεκτρικά ή χωρητικά φαινόμενα και πολύ συχνά να περιέχουν ολοκληρωμένα στο ίδιο chip επεξεργασία ψηφιακού σήματος και να παρέχουν ψηφιακή έξοδο. Στο

πεδίο των αισθητήρων αερίων και των χημικών αισθητήρων τα πράγματα δεν ήταν τόσο εντυπωσιακά με λιγότερες αλλά αξιόλογες εφαρμογές να βρίσκουν τον δρόμο προς την αγορά κυρίως με την χρήση ημιαγωγικών αισθητήρων. Οι μελλοντικές προοπτικές των μικρο-αισθητήρων MEMS φαίνονται εξαιρετικές και για τα επόμενα χρόνια με πολλές αναδυόμενες αγορές (π.χ. κινητή τηλεφωνία, αισθητήρες & μικρόφωνα για smartphones) και με την χρήση τους σε βιολογικές εφαρμογές (Bio-MEMS) να φαντάζει πολύ ελπιδοφόρα.

Όσον αφορά την χρήση νανοσωματιδίων και εν γένει νανοδιάστατων υλικών για την κατασκευή αισθητήρων, τα νανοϋλικά συμβάλλουν με την σειρά τους σε όλες τις παραπάνω απαιτήσεις για αυξημένη απόδοση και μειούμενο κόστος. Το σημαντικότερο ίσως πλεονέκτημα των αισθητήρων που ενσωματώνουν νανοσωματίδια στην κατασκευή τους είναι ο υψηλός λόγος επιφάνειας/όγκου των συγκεκριμένων υλικών. Όπως θα παρουσιαστεί στην συνέχεια στις επιμέρους κατηγορίες αισθητήρων, ο υψηλός λόγος επιφάνειας/όγκου και το μικρό μέγεθος των νανοσωματιδίων μεταφράζονται σε αυξημένες αποκρίσεις των αισθητήρων λόγω σημαντικής αλληλεπίδρασης της προς ανίχνευση ποσότητας με τα νανοσωματίδια. Το γεγονός αυτό οδηγεί με την σειρά του σε μειωμένα κατώτατα όρια ανίχνευσης. Τέλος η χρήση νανοδιάστατων υλικών κινείται από μόνη της στην γενικότερη κατεύθυνση της μείωσης των διαστάσεων των αισθητήρων και αποφέρει σημαντικά οφέλη στην μείωση του κόστους των υλικών αλλά και της επεξεργασίας τους.

1.6.2 Χημικοί αισθητήρες νανοσωματιδίων

Οι χημικοί αισθητήρες συνήθως αποτελούνται από ένα ευαίσθητο προς την υπό ανίχνευση ουσία υλικό ή κάποια επικάλυψη και ένα μεταλλάκτη (transducer). Κατά την αλληλεπίδραση του αισθητήρα με διάφορους χημικούς αναλύτες (μέσω απορρόφησης, μεταφοράς φορτίου, με χημικές αντιδράσεις, κ.α.) οι φυσικοχημικές ιδιότητες του ευαίσθητου στρώματος (μάζα, όγκος, οπτικές ή ηλεκτρικές ιδιότητες) μεταβάλλονται κατ' αντιστρεπτό συνήθως τρόπο. Οι μεταβολές στο αισθητήριο υμένιο ανιχνεύονται από τον αντίστοιχο μεταλλάκτη και μετατρέπονται σε

ηλεκτρικό σήμα, όπως συχνότητα, ρεύμα, τάση, το οποίο με τη σειρά του μπορεί να υπόκειται σε περαιτέρω επεξεργασία.

Εδώ και πολλά χρόνια χημικοί αισθητήρες χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση και την παρακολούθηση της συγκέντρωσης ενός μεγάλου πλήθους πτητικών αερίων όπως τοξικά ή εκρηκτικά αέρια, υγρασία και οσμές, με τα κύρια πεδία εφαρμογής τους να συνοψίζονται παρακάτω [46]:

- Στην αυτοκινητοβιομηχανία, στον βιομηχανικό και στον αεροναυπηγικό τομέα χημικοί αισθητήρες απαιτούνται για την ανίχνευση NO_x , O_2 , NH_3 , SO_2 , O_3 , υδρογονανθράκων ή CO_2 στα καυσαέρια για περιβαλλοντική προστασία.
- Στην βιομηχανία τροφίμων όπου χημικοί αισθητήρες χρησιμοποιούνται π.χ. για τον ακριβή έλεγχο της διαδικασίας ζύμωσης [47]
- Σε οικιακές εφαρμογές όπου η ανίχνευση του CO_2 , της υγρασίας και εύφλεκτων αερίων κρίνεται κρίσιμη [48]
- Στον ιατρικό τομέα όπου χημικοί αισθητήρες βρίσκουν εφαρμογή στην διαγνωστική και στην παρακολούθηση ασθενών [49]
- Σε εφαρμογές ασφάλειας όπου απαιτούνται αισθητήρες για την ανίχνευση εκρηκτικών υλών και βιολογικών παραγόντων [50]

Το τεράστιο εύρος εφαρμογών της τεχνολογίας χημικών αισθητήρων τροφοδοτεί την ανάπτυξη μιας συνεχώς διευρυνόμενης αγοράς η οποία στις Ηνωμένες πολιτείες της Αμερικής αναμένεται, σύμφωνα με προβλέψεις [51], να ξεπεράσει τα 8 δις. Δολάρια.

Στο εργαστηριακό περιβάλλον όλες οι προς ανίχνευση χημικές ενώσεις μπορούν να μετρηθούν με συμβατικές μεθόδους και τεχνικές όπως IR και UV-Vis φασματοσκοπία, φασματομετρία μάζας (Mass spectrometry) και χρωματογραφία αερίου. Παρά το ότι αυτές οι μέθοδοι χαρακτηρίζονται από υψηλή ακρίβεια και επιλεκτικότητα και επιτρέπουν την ανίχνευση στοιχείων σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις ακόμα και σε μίγματα, είναι προφανές πως η ενσωμάτωση τους σε συστήματα αισθητήρων είναι απαγορευτική λόγω κόστους, της πολυπλοκότητας

των μετρητικών οργάνων και του μεγάλου φυσικού μεγέθους το οποίο καθιστά δύσκολη την φορητότητα της διάταξης. Για αυτό ακριβώς το λόγο το ενδιαφέρον τόσο της βιομηχανίας όσο και της ερευνητικής κοινότητας εστιάζεται κυρίως σε εφαρμογές αισθητήρων με χαμηλό κόστος και μικρό μέγεθος κάτι το οποίο ικανοποιούν σε σημαντικό βαθμό οι αισθητήρες ημιαγωγών (solid state gas sensors) [48]. Αν και μέχρι τώρα έχουν χρησιμοποιηθεί χημικοί αισθητήρες διαφορετικών τύπων όπως θερμιδομετρικοί (calorimetric sensors) [52], ηλεκτροχημικών κελιών [53], τρανζίστορ [54], επιφανειακών ακουστικών κυμάτων [55], μικροζυγών quartz [56] κ.α. στην δική μας περίπτωση θα εστιάσουμε περισσότερο στην χρήση χημικών αισθητήρων αντίστασης (chemiresistive sensors) με νανοδιάστατα υλικά.

Υπάρχει μια μεγάλη ποικιλία μηχανισμών που μπορούν να οδηγήσουν στην αλλαγή της αντίστασης μια διάταξης κατά την αλληλεπίδραση ατμών χημικής ουσίας και κάποιου υλικού. Όταν το ανόθευτο μέταλλο Pd αλληλεπιδρά π.χ. με αέριο υδρογόνου σχηματίζεται υδρίδιο Pd (PdH_x) το οποίο και έχει μεγαλύτερη αντίσταση από το αρχικό μέταλλο Pd [57]. Τα οξειδία μετάλλου επίσης είναι ημιαγώγιμα υλικά τύπου p ή n στα οποία η κινητικότητα των φορέων μεταβάλλεται κατά την παρουσία οξειδοαναγωγικών αναλυτών μεταβάλλοντας την αντίσταση του φιλμ [46]. Επίσης υβριδικά υλικά πολυμερούς και carbon black μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανίχνευση χημικών ουσιών στην αέρια φάση [58]. Αισθητήρες με πολλά διαφορετικά πολυμερή (το καθένα με διαφορετική επιλεκτικότητα ως προς διαφορετικούς αναλύτες) μπορούν να χρησιμοποιηθούν και μέσω μεθόδων ανάλυσης αναγνώρισης προτύπων να διακριθούν οι διάφοροι αναλύτες οδηγώντας στην ανάπτυξη των λεγόμενων ηλεκτρονικών μυτών (electronic noses) [59].

Πιο πρόσφατα νανοδομημένα υλικά έχουν διερευνηθεί εκτενώς για πιθανή τους εφαρμογή σε χημικούς αισθητήρες αερίων. Υλικά όπως μεταλλικά ή ημιαγώγιμα νανονήματα [60], νανοσωλήνες άνθρακα [61], φουλερένιο [62], γραφένιο [63] και ημιαγώγιμα ή μεταλλικά νανοσωματίδια [46,64-69] δίνουν ελπιδοφόρα αποτελέσματα. Το μικρό τους μέγεθος και ο συνεπαγόμενος υψηλός λόγος επιφάνειας προς όγκο προσδίδει σημαντικά πλεονεκτήματα στα νανοδιάστατα

υλικά, όταν αυτά συγκρίνονται με τα αντίστοιχα παραδοσιακά μακροσκοπικά υλικά. Μια και τα επιφανειακά άτομα κυριαρχούν στην ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των νανοσωματιδίων, οι αλληλεπιδράσεις νανοσωματιδίου και αναλύτη συνήθως επιφέρουν μεγάλες αλλαγές στην αντίσταση του αισθητήρα (συγκρινόμενες με τις αντίστοιχες σε μακροσκοπικά υλικά) και άρα οδηγούν σε χαμηλότερα όρια ανίχνευσης. Το μήκος διάχυσης του αναλύτη είναι επίσης μικρότερο για ένα νανοσωματίδιο από ότι σε ένα μακροσκοπικό υλικό το οποίο οδηγεί σε μικρότερους χρόνους απόκρισης και αποδιέγερσης. Τέλος το μικρό τους μέγεθος συμβάλλει σημαντικά στην προσπάθεια σμίκρυνσης των αισθητήρων κάτι το οποίο έχει ως αποτέλεσμα το χαμηλότερο κόστος κατασκευής, χαμηλότερη κατανάλωση ισχύος και την δυνατότητα μέτρησης αναλυτών σε ιδιαίτερα περιορισμένους χώρους.

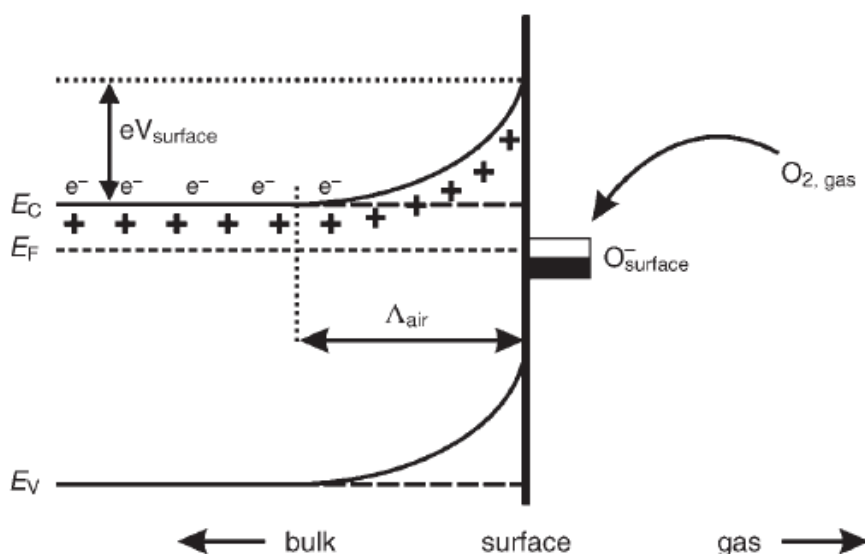
Δύο μεγάλες κατηγορίες μπορούν να διακριθούν στην περίπτωση των χημικών αισθητήρων αντίστασης με νανοδιάστατα υλικά: αισθητήρες με ημιαγώγιμα νανοσωματίδια οι οποίοι βασίζονται στις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής που ισχύουν και για τα αντίστοιχα μακροσκοπικά υλικά και αισθητήρες μεταλλικών νανοσωματιδίων οι οποίοι στηρίζονται στην χημική τροποποίηση των νανοσωματιδίων ή στην ενσωμάτωσή τους εντός πολυμερικής μήτρας.

1.6.2.1 Αισθητήρες ημιαγώγιμων νανοσωματιδίων

Η αρχή λειτουργίας ενός τυπικού υλικού για εφαρμογές αισθητήρων αερίου τύπου αντίστασης (π.χ. διοξειδίου του κασσιτέρου) βασίζεται στην αλλαγή της κατάστασης ισορροπίας των επιφανειακών αντιδράσεων με το οξυγόνο εξαιτίας της παρουσίας του αναλύτη. Το διοξειδίου του κασσιτέρου (SnO_2) μπορεί να βρεθεί να χρησιμοποιείται σε πολλές εμπορικές εφαρμογές (π.χ. αισθητήρας CO της Figaro Inc. με κατώτερο όριο ανίχνευσης 20 ppm και χρόνο απόκρισης ίσο με 60 sec). Η συνεπαγόμενη αλλαγή στην ποσότητα του απορροφημένου οξυγόνου καταγράφεται σαν αλλαγή στην αντίσταση του αισθητήρα. Στην περίπτωση ενός αναγωγικού αερίου ένας ημιαγωγός τύπου n θα οδηγείτο σε αύξηση της αγωγιμότητας του ενώ ημιαγωγός τύπου p θα παρουσίαζε μείωση της

αγωγιμότητας του (τα αποτελέσματα θα αντιστρέφονταν στην περίπτωση οξειδωτικού μέσου/αερίου).

Αν υποθέσουμε πως η υγρασία απουσιάζει πλήρως από το προς συζήτηση σύστημα, το οξυγόνο απορροφάται στην επιφάνεια του μετάλλου-οξειδίου. Τα απορροφημένα άτομα του οξυγόνου δρουν σαν αποδέκτες ηλεκτρονίων εξαιτίας της θέσης τους σε σχέση με την ενέργεια Fermi του υλικού, όπως φαίνεται και στην εικόνα 8. Αναγωγικά αέρια όπως το CO αντιδρούν με τα φορτισμένα άτομα οξυγόνου τα οποία έχουν απορροφηθεί στην επιφάνεια του υλικού μέσω του σχηματισμού ανθρακικών ομάδων και εκροφούνται τελικά σαν CO₂ [70]. Με αυτό τον τρόπο ακόμα και ελάχιστες ποσότητες (ίχνη) τέτοιων αερίων μειώνουν την ποσότητα του απορροφημένου οξυγόνου σημαντικά και ηλεκτρονικά φορτία



Εικόνα 8. απλοποιημένη απεικόνιση της κάμψης των ενεργειακών ζωνών ημιαγωγού ευρέος ενεργειακού χάσματος μετά την απορρόφηση φορτισμένων ατόμων οξυγόνου. Η εικόνα αναπαράγεται από το άρθρο των M.E. Franke et al. Small, 1 (2006).

παγιδευμένα στην επιφάνεια του υλικού απελευθερώνονται ξανά στο υλικό. Για όλους τους λόγους που περιγράφηκαν παραπάνω αποδεικνύεται πως με μειούμενο μέγεθος νανοσωματιδίου η ευαισθησία σε διατάξεις χημικών αισθητήρων αντίστασης τύπου μετάλλου-οξειδίου αυξάνεται [46] χωρίς να λείπουν και αναφορές όπου πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν πως το μέγεθος του

νανοσωματιδίου δεν παίζει σημαντικό ρόλο στην ευαισθησία [71]. Τέλος ενδεικτικά αξίζει να αναφερθεί πως αξιοσημείωτα χαμηλά όρια ανίχνευσης έχουν επιτευχθεί για νανοσωματίδια SnO₂ διαμέτρου 17 nm (10 ppb και 1 ppm για NO₂ και CO αντίστοιχα) [72].

1.6.2.2 Αισθητήρες μεταλλικών νανοσωματιδίων

Στην περίπτωση των μεταλλικών νανοσωματιδίων εκμεταλλεύομενος κανείς τα φαινόμενα μεταφοράς ηλεκτρικού φορτίου όπως περιγράφηκαν στην παράγραφο 1.4 και τροποποιώντας συνήθως με χημικές μεθόδους τα νανοσωματίδια, μπορεί να παράγει χημικούς αισθητήρες αντίστασης. Μεταβολή στην απόσταση μεταξύ των νανοσωματιδίων ή στην ενέργεια ενεργοποίησης των φορέων όπως περιγράφηκαν στις σχέσεις 23 και 20 αντίστοιχα, μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση ή μείωση της αντίστασης του αισθητήρα. Για να μπορέσει να επιβληθεί μια αλλαγή στην τιμή της αντίστασης τα νανοσωματίδια περιβάλλονται από ηλεκτροστατικά περιβλήματα, κατάλληλα χημικά μόρια διασύνδεσης ή από πολυμερή.

Τα πιο διαδεδομένα νανοσωματίδια με ηλεκτροστατικό περίβλημα είναι αυτά τα οποία παράγονται με την μέθοδο του Turkevich [73] και περιβάλλονται από κιτρικό οξύ, με την οποία μπορούν να παραχθούν νανοσωματίδια με διάμετρο μεταξύ 2 έως και 100 nm. Νανοσωματίδια με πολυμερικό περίβλημα έχουν παραχθεί και δοκιμαστεί πρόσφατα για χρήση σε ιατρικές εφαρμογές [74] ενώ νανοσωματίδια προστατευμένα με μονομοριακά περιβλήματα (monolayer protected clusters, MPC) βρίσκουν πλήθος εφαρμογών [75]. Αξίζει να σημειωθεί πως σε όλες τις παραπάνω εφαρμογές τα νανοσωματίδια παράγονται με χημικές μεθόδους ενώ το περίβλημα τους συνήθως αυτό-οργανώνεται στην επιφάνεια του σωματιδίου κατά την διαδικασία σχηματισμού του. Η απόκριση των αισθητήρων σε ατμούς πτητικών χημικών ουσιών εξαρτάται από το είδος της διασύνδεσης/περιβλήματος των νανοσωματιδίων, του μήκους της και των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών της (ακαμψία, διαλυτότητα του περιβλήματος ως προς τους ανιχνευόμενους ατμούς κ.α.) [76].

1.6.3 Αισθητήρες νανοσωματιδίων για την παραμόρφωση υποστρωμάτων

Όπως έγινε κατανοητό και από την προηγούμενη παράγραφο, οι μοναδικές φυσικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων όπως ο κβαντικός εντοπισμός του ηλεκτρικού φορτίου και ο υψηλός λόγος επιφάνειας προς όγκο σε σχέση με συνεχή μακροσκοπικά υλικά, έχουν προκαλέσει έντονο ενδιαφέρον γύρω από την παραγωγή και τον χαρακτηρισμό νανοσωματιδίων. Είναι πλέον γνωστό πως τα νανοσωματίδια παρουσιάζουν ιδιαίτερες καταλυτικές, οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες ενώ έχουν δοκιμαστεί σε ποικίλες εφαρμογές αισθητήρων. Μία από αυτές τις εφαρμογές θέλει τα νανοσωματίδια να χρησιμοποιούνται σαν αισθητήρες παραμόρφωσης υποστρωμάτων με υψηλό βαθμό ευαισθησίας εξαιτίας της εκθετικής σχέσης ανάμεσα στην αντίσταση των φίλμ και τον διαχωρισμό ανάμεσα στα νανοσωματίδια.

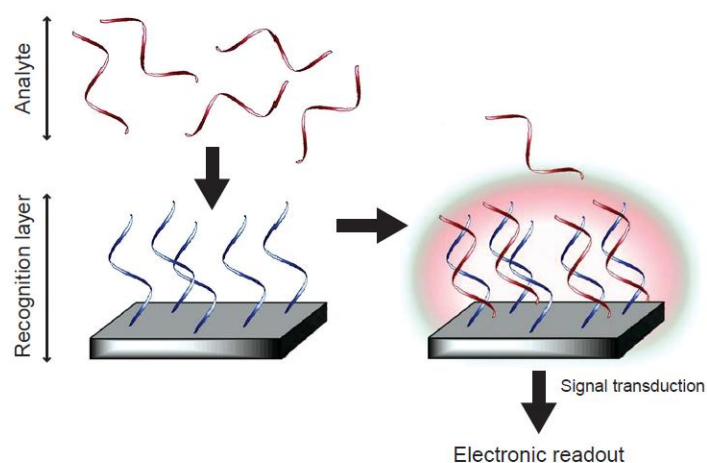
Οι αισθητήρες παραμόρφωσης βρίσκουν σήμερα πολλές χρήσεις στην βιομηχανία μια και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν αισθητήρες πίεσης, ζυγοί ακριβείας, επιταχυνσιόμετρα αλλά και σε εφαρμογές ανάγνωσης υψηλής ακρίβειας (precision reading κ.α.). Μια μελέτη των Siffalovic et. al. μέσω της χρήσης φασματοσκοπίας ακτινών χ , αποκάλυψε πως σε παραμορφωμένα υποστρώματα νανοσωματιδίων οι ενδο-αποστάσεις των νανοσωματιδίων αυξάνουν ανάλογα με την παραμόρφωση του φίλμ και πως δεν σημειώθηκε μετατόπιση των νανοσωματιδίων από τις αρχικές τους θέσεις [77].

Σε μία άλλη προσέγγιση για την ρύθμιση της αγωγιμότητας ενός φίλμ μεταλλικών νανοσωματιδίων, τα νανοσωματίδια περικλείονται από ένα μονωτικό οργανικό περίβλημα, το οποίο συνήθως λειτουργεί και σαν μέσον διασύνδεσης, του οποίου το μήκος μπορεί να ρυθμίζεται με ακρίβεια μέσω χημικής κατεργασίας [78,79]. Η ενδο-απόσταση των νανοσωματιδίων καθώς και η φύση του περιβλήματός τους παίζει σημαντικό ρόλο στην αγωγιμότητα νανοσωματιδίων χρυσού [80] και έχει ήδη χρησιμοποιηθεί για την μέτρηση της κάμψης υποστρωμάτων [81] δείχνοντας ευαισθησία που ξεπερνά κατά πολύ αυτή των συνεχών μεταλλικών φίλμ

(παράγοντας ευαισθησίας 2-6) ενώ είναι συγκρίσιμη με τους εμπορικά διαθέσιμους αισθητήρες ημιαγωγών (παράγοντας ευαισθησίας από 70-200), οι οποίοι παρουσιάζουν πολύ υψηλό βαθμό πολυπλοκότητας στην κατασκευή και υψηλό κόστος. Αξίζει να σημειωθεί επίσης πως η μέγιστη σχετική κάμψη είναι τυπικά κοντά στο 5% για αισθητήρες συνεχών μεταλλικών φιλμ ενώ στην περίπτωση των αισθητήρων ημιαγωγών είναι κοντά στο 0.3% [82]. Η χρήση νανοσωματιδίων σε εφαρμογές αισθητήρων παραμόρφωσης μπορεί συνεπώς να συμβάλλει σημαντικά στην μείωση του κόστους των αισθητήρων, στην αύξηση της απόδοσης και στην μέτρηση μίας διευρυμένης κλίμακας παραμορφώσεων.

1.6.4 Βιολογικοί αισθητήρες νανοσωματιδίων

Οι βιολογικοί αισθητήρες εν γένει καλούνται να ανιχνεύσουν γεγονότα υβριδοποίησης μεταξύ συμπληρωματικών αλληλουχιών ολιγονουκλεοτιδίων, κοινώς γνωστών ως αλυσίδων DNA, και σε συγκεκριμένες περιπτώσεις να μπορούν να διαχωρίσουν μεταλλάξεις στην αλληλουχία των βάσεων και άρα την αναντιστοιχία (mismatch) μεταξύ ακόμα και ενός μόνο ζεύγους του μορίου του DNA (π.χ. για την ανίχνευση μεταλλάξεων γενετικού υλικού).



Εικόνα 9. Τυπικός σχεδιασμός βίο-αισθητήρων όπου το μόριο ανιχνευτής είναι ακινητοποιημένο στο στρώμα αναγνώρισης (recognition layer) και το μόριο στόχος (analyte) προσελκύεται στην επιφάνεια και προσδένεται στο συμπληρωματικό του (η εικόνα αναδημοσιεύεται από το άρθρο των T.G. Drummond et al , Nature Biotech 21, 2003)

Ειδικότερα ενδιαφέρει η ανίχνευση γεγονότων υβριδοποίησης η οποία δεν βασίζεται στην ενεργοποίηση κάποιου ενεργού υλικού (label free), αλλά στην μεταβολή των ηλεκτρικών ιδιοτήτων της διάταξης. Για να επιτευχθεί κάτι τέτοιο ο αισθητήρας πρέπει να αποτελεί μια κατάλληλη πλατφόρμα που θα διευκολύνει τον σχηματισμό του σύμπλοκου μορίου ανιχνευτή και του μορίου στόχου (η διαδικασία που περιγράφηκε ως υβριδοποίηση) με έναν τέτοιο τρόπο ώστε να προκαλείται μια αλλαγή σε κάποια μετρήσιμη ηλεκτρική ποσότητα [83].

Σε μια τυπική διαδικασία βίο-αναγνώρισης μια μονόκλωνη ακολουθία βάσεων (μόριο ανιχνευτής) ακινητοποιείται σε ένα στρώμα αναγνώρισης στην επιφάνεια του αισθητήρα. Το μόριο στόχος στην συνέχεια συλλέγεται μέσω των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των συμπληρωματικών βάσεων των αλληλουχιών DNA όπως εικονίζεται στην εικόνα 9.

Στην περίπτωση των ηλεκτροχημικών βίο-αισθητήρων πολλοί διαφορετικοί τύποι αισθητήρων έχουν προταθεί όπως αισθητήρες άμεσης ηλεκτροχημείας DNA (direct DNA electrochemistry) [84-86], έμμεσης ηλεκτροχημείας DNA (indirect DNA electrochemistry) [87-89], οξειδοαναγωγικής ανίχνευσης δείκτη για DNA (DNA specific redox indicator detection) [90-92], μεταφοράς φορτίου διαμέσου DNA (DNA mediated charge transport) [93-95] αλλά και με την χρήση νανοσωματιδίων για την ενίσχυση του ηλεκτροχημικού σήματος [96-98]. Όλες οι παραπάνω διαδικασίες ανίχνευσης βασίζονται στην οξείδωση και την αναγωγή μορίων DNA σε ένα μεταλλικό ηλεκτρόδιο και η εκτίμηση της ποσότητας DNA που αιχμαλωτίζεται στην επιφάνεια γίνεται μέσω της ποσότητας του DNA που συμμετέχει στην οξειδοαναγωγή.

Σε μια διαφορετική προσέγγιση έχει προταθεί η υιοθέτηση μεταλλικών νανοσωματιδίων (κυρίως χρυσού) ως νανοδιάστατα ηλεκτρόδια για την ανίχνευση γεγονότων υβριδοποίησης [99]. Η πρωτοτυπία της συγκριμένης δουλειάς σε σχέση με άλλους ηλεκτροχημικούς αισθητήρες για DNA, έγκειται στο ότι ο βίο-αισθητήρας δεν απαιτεί ένα μόριο (tag molecule) το οποίο κατά την διάρκεια της υβριδοποίησης ενεργοποιείται σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Το ότι η απόσταση

μεταξύ των νανοσωματιδίων μπορεί να ελεγχθεί κατά την εναπόθεσή τους διευκολύνει την ιδέα χρήσης των νανοσωματιδίων ως ηλεκτρόδια για την ανίχνευση γεγονότων υβριδοποίησης. Τα ηλεκτρόδια πάνω στα οποία εναποτίθενται τα νανοσωματίδια συνήθως τροποποιούνται χημικά με ένα διάλυμα θειόλης (decanithiol) και στην συνέχεια εμβαπτίζονται εντός ενός υδατινού διαλύματος νανοσωματιδίων. Η απόσταση μεταξύ των νανοσωματιδίων ελέγχεται τελικά από το μήκος της αλκυλικής αλυσίδας της θειόλης. Σαν επόμενο βήμα, DNA μόρια ανιχνευτές τροποποιημένα με ομάδες θείου στο ένα μόνο άκρο της αλυσίδας τους (απαραίτητο για την πρόσδεση στον χρυσό ή στην πλατίνα [100]) εναποτίθενται επί των ηλεκτροδίων και τελικά η υβριδοποίηση του DNA ανιχνεύεται μέσω της αλλαγής της αντίστασης του φιλμ των νανοσωματιδίων.

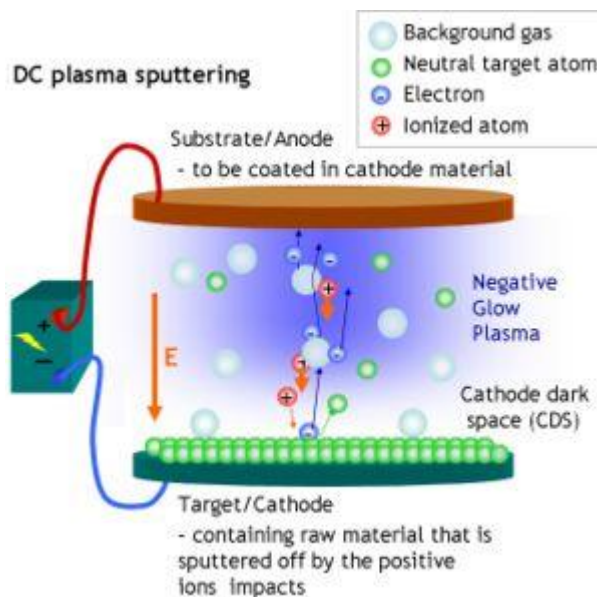
Οι αλυσίδες του DNA έχουν μελετηθεί εκτενώς τις δύο τελευταίες δεκαετίες ως προς τις ιδιότητες τους σχετικά με την μεταφορά φορτίου [101-104]. Η αγωγιμότητα ανάμεσα σε διαδοχικά (ή και σε απόσταση έως και 40 ζεύγη βάσεων) ζεύγη Αδενίνης-Θυμίνης οφείλεται σε ρεύματα σήραγγας [102]. Στην συγκεκριμένη μελέτη (B. Giese [102]) η γένεση των φορέων αγωγιμότητας προέρχεται από την ακτινοβόληση των αλυσίδων DNA (photo excitation και σπάσιμο χημικών δεσμών) και όχι από την εφαρμογή κάποιας τάσης ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια. Το ίδιο φαινόμενο (μελέτη αγωγιμότητας κατά μήκος μια αλυσίδας DNA μέσω νανοδιάστατων ηλεκτροδίων) εξετάζεται και στην δημοσίευση των Porath et al [103]. Σαν συμπέρασμα αξίζει να σημειωθεί πως είναι προαπαιτούμενος συγκεκριμένος προσανατολισμός των αλυσίδων του DNA για να προκύψει αγωγίμο μονοπάτι διαμέσου της υβριδοποιημένης αλυσίδας DNA. Το DNA έχει αποδεδειγμένη αγωγιμότητα κατά μήκος της αλυσίδας του (μέσω φαινομένων σήραγγας) και τελικά η αλυσίδα του πρέπει να δρα σαν ένας "μοριακός συνδετήρας" ή σαν "γέφυρα" ανάμεσα στα νανοσωματίδια ώστε να τροποποιηθεί η αγωγιμότητα τους κατά την υβριδοποίηση.

1.7 Πειραματικές τεχνικές κατασκευής των αισθητήρων νανοδομημάτων

1.7.1 Τεχνικές εναπόθεσης λεπτών υμενίων (thin films)

1.7.1.1 Ιοντοβολή (sputtering)

Όταν η επιφάνεια ενός στερεού βομβαρδίζεται με ενεργητικά σωματίδια (π.χ. επιταχυνόμενα ιόντα) τότε τα άτομα της επιφάνειας του στερεού οπισθοσκεδάζονται λόγω κρούσεων μεταξύ προσπιπτόντων ιόντων και επιφανειακών ατόμων (εικόνα 10). Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ιοντοβολή (sputtering). Όταν ένα λεπτό φύλλο βομβαρδίζεται με ενεργητικά σωματίδια κάποια από τα σκεδαζόμενα άτομα εισέρχονται στο φύλλο. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται “transmission - sputtering”. Στην περίπτωση που το ενεργητικό ιόν εισχωρήσει μέσα στο στερεό τότε έχουμε την εμφύτεσή του (implantation). Στον ενδιάμεσο χώρο, μεταξύ του στόχου και του υποστρώματος, δημιουργείται πλάσμα αδρανούς υλικού (συνήθως αργού), το οποίο μέσω των κρούσεων του με το στόχο αποκολλά μόρια του, που επικάθονται πάνω στο υπόστρωμα. Το σύστημα ευρίσκεται μέσα σε ένα θάλαμο κενού εντός του οποίου διοχετεύεται το αέριο. Με την εφαρμογή ηλεκτρικής τάσης μεταξύ των ηλεκτροδίων (της τάξεως των kV) ξεσπά ηλεκτρική εκκένωση στο αέριο και δημιουργείται το πλάσμα.



Εικόνα 10. Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας της ιοντοβολής (sputtering).

Με τον όρο πλάσμα εννοούμε αέριο που περιέχει ηλεκτρόνια καθώς και ιόντα θετικά και αρνητικά. Καθώς ο στόχος βομβαρδίζεται με ιόντα, λαμβάνουν χώρα μια σειρά από διαδικασίες: (i) Απελευθέρωση ουδέτερων ατόμων (ii) Ουδετεροποίηση και οπισθοσκέδαση των προσπιπτόντων ιόντων (backscattered particles) (iii) Εκπομπή ακτινών χ (X – ray emission) (iv) Παραγωγή – γένεση φωτονίων (photon generation) (v) Εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων (secondary electron emission) (vi) Διασκορπισμός των ατόμων του αερίου που βρίσκονται στην επιφάνεια του στόχου (gas desorption).

Το sputtering χρησιμοποιείται ευρύτατα για τον καθαρισμό επιφανειών και την αφαίρεση υλικού από ένα στερεό σώμα (etching), στην εναπόθεση λεπτών υμενίων, στην ανάλυση επιφανειών και επιφανειακών στρώσεων, και σε τεχνικές sputtering με πηγές ιόντων. Οι τεχνικές sputtering είναι από τις πιο γνωστές και διαδεδομένες μεθόδους εναπόθεσης. Αυτό οφείλεται στην απλότητα των φυσικών διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα, στην ευκολία χρήσης, προσαρμογής και τροποποίησης αυτών των τεχνικών. Οι τεχνικές sputtering χρησιμοποιούνται ευρέως για την παραγωγή ημιαγωγών, ημιαγωγικών και φωτοβολταϊκών διατάξεων καθώς και σε διάφορες άλλες βιομηχανικές χρήσεις. Υλικά με υψηλό σημείο τήξης όπως κεραμικά ή πυρίμαχα μέταλλα, τα οποία είναι δύσκολο να εναποτεθούν με τεχνικές εξάχνωσης, μπορούν να εναποτεθούν με την τεχνική sputtering. Οι τεχνικές sputtering εκτείνονται από το απλό dc discharge sputtering που περιορίζεται στο sputtering των αγώγιμων στόχων, στο RF sputtering, όπου οποιοσδήποτε στόχος ανεξάρτητα από την αγωγιμότητά του μπορεί να εναποτεθεί, μέχρι και την εξεζητημένη τεχνική ion beam sputtering που είναι μια πολύ καλά ελεγχόμενη διαδικασία εναπόθεσης υλικών.

1.7.1.2 DC sputtering

Με την εφαρμογή της τάσης ανάμεσα στην κάθοδο και την άνοδο ξεσπά ηλεκτρική εκκένωση στο αδρανές αέριο και δημιουργείται πλάσμα. Στο πλάσμα διακρίνονται δύο περιοχές: α) ο κύριος όγκος του πλάσματος που είναι σχεδόν ουδέτερος και β) οι οριακές στοιβάδες ή «φράκτες» ηλεκτρονίων που αναπτύσσονται όταν το

πλάσμα έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια. Η θερμοκρασία του αερίου είναι περίπου αυτή του περιβάλλοντος και περίπου ίση με αυτή των αυτή των ιόντων στον κύριο όγκο του πλάσματος (ψυχρό πλάσμα). Αντίθετα, τα ηλεκτρόνια είναι πολύ θερμά (δεκάδες χιλιάδες K). Η αυξημένη θερμοκρασία (ενέργεια) των ηλεκτρονίων οφείλεται στο ότι ενώ επιταχύνονται (κερδίζουν ενέργεια) από τα πεδία που αναπτύσσονται στο πλάσμα, μεταφέρουν πολύ λίγη ενέργεια στο αέριο κατά τις ελαστικές συγκρούσεις με τα βαρύτερα ουδέτερα σωματίδια. Από την άλλη πλευρά, τα ιόντα έχουν χαμηλή θερμοκρασία διότι μεταφέρουν σχεδόν όλη τους την ενέργεια σε μια ελαστική σύγκρουση με ουδέτερα μόρια. Όταν η ενέργεια των ηλεκτρονίων αυξηθεί πολύ, τότε αυτά υφίστανται και μη ελαστικές συγκρούσεις κατά τις οποίες χάνουν ενέργεια, με αποτέλεσμα η ενέργειά τους να μην αυξάνεται επ' άπειρον. Στο ηλεκτρόδιο της καθόδου τοποθετείται ο στόχος του υλικού προς εναπόθεση, ενώ στην άνοδο τοποθετείται το υπόστρωμα στο οποίο εναποτίθεται το υλικό του στόχου. Τα θετικά ιόντα του πλάσματος επιταχύνονται προς το αρνητικά πολωμένο ηλεκτρόδιο. Η τάση η οποία εφαρμόζεται στην άνοδο μπορεί να φέρει τα ιόντα να έχουν ενέργειες ακόμα και αρκετές χιλιάδες eV καθώς προσπίπτουν στον στόχο. Καθώς τα ιόντα προσπίπτουν στο στόχο, εξάγουν άτομα του στόχου τα οποία με τη σειρά τους μπορούν να κινηθούν μέσα στο πλάσμα και να συμπυκνωθούν στην επιφάνεια του υποστρώματος. Λόγω της φύσης της διαδικασίας επιβάλλεται ότι το υλικό του στόχου πρέπει να είναι αγώγιμο. Για την περίπτωση μη αγώγιμων υλικών μπορεί να χρησιμοποιηθεί το RF sputtering.

1.7.1.3 Παραγωγή νανοσωματιδίων μέσω ιοντοβολής

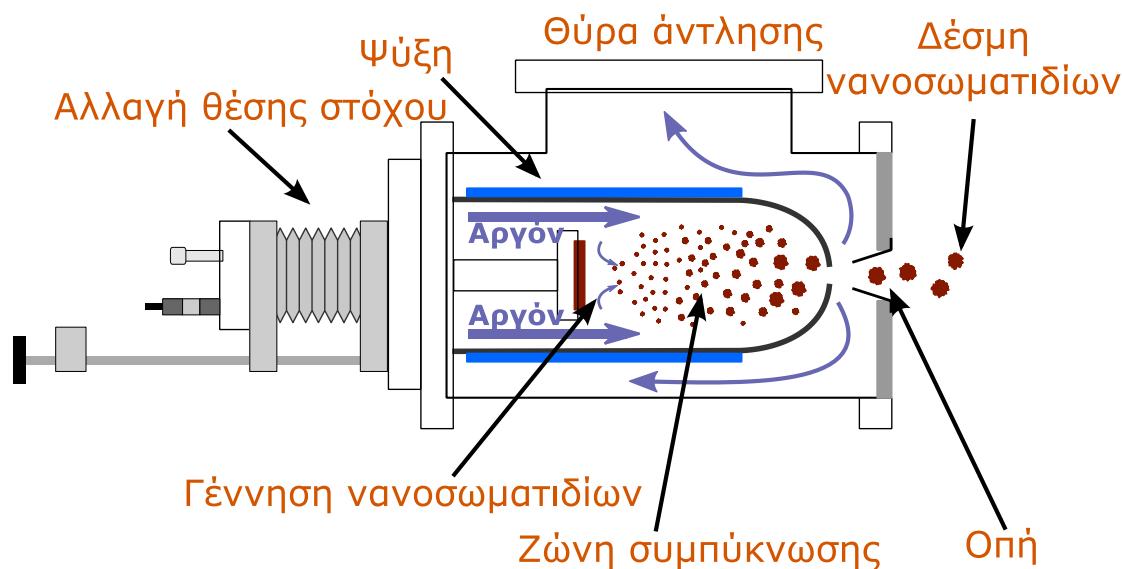
Η τεχνική παραγωγής νανοσωματιδίων με τη μέθοδο της ιοντοβολής, αποτελεί την μια από τις δύο διαδικασίες της φυσικής εναπόθεσης ατμών (Physical Vapor Deposition – PVD) (η άλλη είναι η εξάχνωση). Η μέθοδος σύνθεσης νανοσωματιδίων που εφαρμόστηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας μπορεί να περιγραφεί ως μια τεχνική «διακοπτόμενης συμπύκνωσης αερίου». Τα νανοσωματίδια παράγονται με τη μέθοδο DC magnetron sputtering, ακολουθούμενη από συμπύκνωση αέριας φάσης. Τελικά τα νανοσωματίδια που παράγονται τείνουν να κατέχουν ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο. Το πλεονάζον ηλεκτρόνιο επιτρέπει τον ηλεκτροστατικό

χειρισμό τους. Τα νανοσωματίδια μπορούν να επιταχυνθούν προς το υπόστρωμα παράγοντας μια μεγάλη ποικιλία μορφολογιών, όπως μεμονωμένες νησίδες του υλικού εναπόθεσης μέχρι πολύ λεπτά στρώματα επικάλυψης (υμένια).

Το σχήμα των νανοσωματιδίων επηρεάζεται από αρκετές διαφορετικές παραμέτρους. Η κεφαλή του magnetron sputtering μπορεί να μετακινηθεί μέσα στη ζώνη συμπίκνωσης. Μειώνοντας την απόσταση από την κεφαλή μέχρι το πρώτο άνοιγμα εκτόνωσης, μειώνεται η απόσταση και ο χρόνος όπου συμβαίνει η συμπίκνωση και επομένως ελαττώνεται το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων. Η πηγή επιτρέπει την εισαγωγή αερίου (αργό) που θα λειτουργήσει ως φορέας των παραγόμενων νανοσωματιδίων. Αυξάνοντας το ρυθμό ροής του αερίου παρατηρείται μείωση του μέσου μεγέθους των παραγόμενων νανοσωματιδίων, εξαιτίας της μείωσης του χρόνου παραμονής τους στη ζώνη συσσωμάτωσης. Η πίεση στη ζώνη άντλησης (ή συσσωμάτωσης) των νανοσωματιδίων είναι περίπου 1×10^{-3} mbar ενώ η πίεση στο θάλαμο εναπόθεσης είναι περίπου 5×10^{-5} mbar. Λόγω αυτή της βαθμίδας στην πίεση, τα νανοσωματίδια παρασύρονται στον θάλαμο εναπόθεσης και επικάθονται στο δείγμα.

Η ανάπτυξη στερεών από ατμούς (συμπύκνωση) στηρίζεται στο μετασχηματισμό φάσης από μια μη – κρυσταλλική σε μια κρυσταλλική κατάσταση. Η συμπύκνωση αρχίζει με την δημιουργία πυρήνων. Αφού παραχθούν οι ατμοί, κατά την διάρκεια της διαστολής ψύχονται, ξεπερνούν το όριο συνύπαρξης υγρού / στερεού και γίνονται υπέρκοροι.

Στην πειραματική διάταξη ιοντοβολής που είναι διαθέσιμη στον τομέα Φυσικής του Ε.Μ.Π. και απεικονίζεται σχηματικά στην εικόνα 11, η κατάσταση dc πλάσματος προκαλείται με το αδρανές αέριο Ar να είναι περιορισμένο κοντά στον στόχο χάρη στο μαγνητικό πεδίο του DC magnetron sputtering. Το αποτέλεσμα είναι η δημιουργία υπέρκορων ατμών του στόχου που περιέχουν άτομά του. Τυπικά, παρασύρονται στην ζώνη συσσωμάτωσης από το αδρανές αέριο όπου υφίστανται την διαδικασία της συμπύκνωσης και της πυρηνοποίησης, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας κατανομής νανοσωματιδίων με ποικιλία μεγέθους. Άτομα του

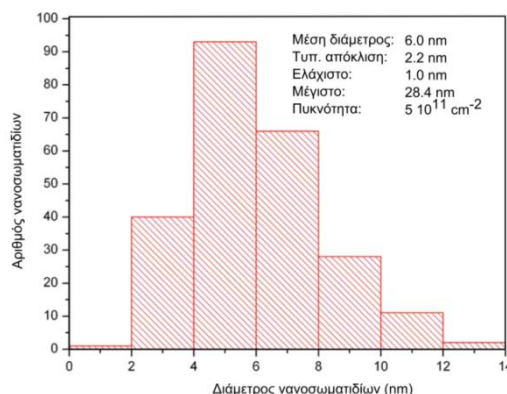


Εικόνα 11. Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης παραγωγής νανοσωματιδίων υπό κενό (nanogen) που είναι διαθέσιμη στον τομέα Φυσικής του Ε.Μ.Π.

στόχου με πολύ υψηλές κινητικές ενέργειες ψύχονται από το αέριο (ισοδύναμα οδηγούνται σε καταστάσεις χαμηλότερης κινητικής ενέργειας) προκαλώντας την πυρηνοποίηση των σωματιδίων (σμήνη σωματιδίων) του στόχου. Η πυρηνοποίηση αυτών των μικρών σωματιδίων (κόκκων) ακολουθείται από την ανάπτυξη κόκκων σε μεγαλύτερα σωματίδια (σμήνη). Η ανάπτυξη των σμηνών εξαρτάται έντονα από τις διατομικές συγκρούσεις (εδώ γίνεται φανερή η παρουσία του αδρανούς αερίου). Μόλις τα σμήνη μεγαλώσουν και υπερβούν μια κρίσιμη ακτίνα, μεγαλύτερα σμήνη μεγαλώνουν από κόκκους που ήδη έχουν αναπτυχθεί πάνω σε σμήνη, με μεγαλύτερο ρυθμό απ' ότι νέοι κόκκοι σχηματίζονται. Αφού το αδρανές αέριο είναι πρωτίστως υπεύθυνο για τη διεργασία δημιουργίας σμηνών (συμπύκνωση), η πίεση του χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της κατανομής του μεγέθους των σμηνών.

Η ανάπτυξη και η πυρηνοποίηση των σμηνών διακόπτεται καθώς τα σμήνη εισέρχονται μέσω μιας μικρής οπής στη ζώνη φιλτραρίσματος, όπου επικρατεί σημαντικά χαμηλότερη πίεση. Σε αυτή τη φάση προκύπτουν τα νανοσωματίδια που θα εναποτεθούν στο υπόστρωμα. Οι συνθήκες εναπόθεσης που επηρεάζουν την

επιφανειακή πυκνότητα των νανοσωματιδίων και την κατανομή του μεγέθους τους, είναι η θερμοκρασία του υποστρώματος, ο χρόνος εναπόθεσης, η ισχύς της



Εικόνα 12. Διασπορά μεγέθους νανοσωματιδίων παραγόμενων μέσω του συστήματος ιοντοβολής μεταλλικών στόχων.

εναπόθεσης και ο ρυθμός ροής του αδρανούς αερίου. Στην εικόνα 12 δίνεται η διασπορά μεγέθους των νανοσωματιδίων παραγόμενων μέσω ιοντοβολής μεταλλικών στόχων.

1.7.1.4 Εξάχνωση μετάλλου μέσω δέσμης ηλεκτρονίων (e-gun evaporation)

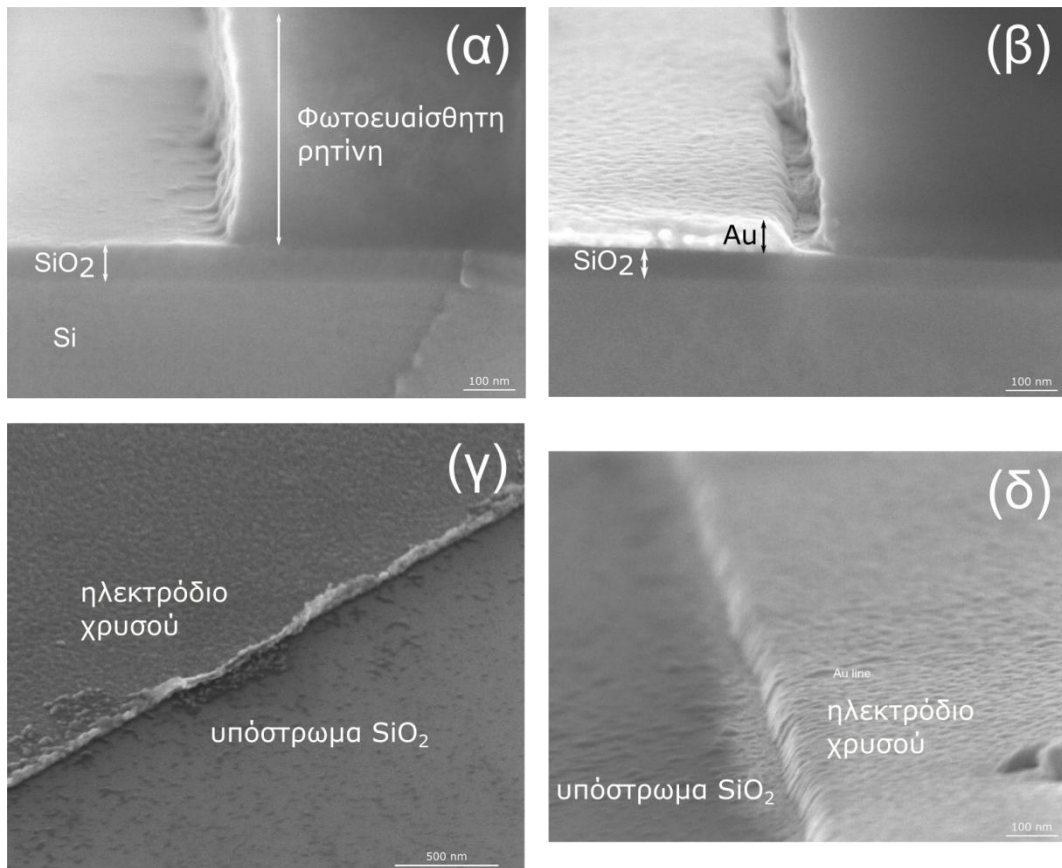
Η εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων επιτυγχάνεται οδηγώντας μια δέσμη ηλεκτρονίων που παράγεται από την θερμιονική εκπομπή ηλεκτρονίων μέσω νήματος βολφραμίου, στο στόχο. Ο στόχος βρίσκεται τοποθετημένος στην επιφάνεια μιας υδρόψυκτης θήκης από επινικελωμένο χαλκό. Σε περίπτωση που ο στόχος έχει πολύ υψηλή θερμική αγωγιμότητα, τοποθετείται μέσα σε πυρίμαχο σκεύος ώστε να μονώνεται θερμικά από την υδρόψυκτη θήκη. Η δέσμη ηλεκτρονίων διαγράφει καμπύλη τροχιά και προσπίπτει στην επιφάνεια του στόχου. Η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων μετατρέπεται σε θερμική μετά την πρόσκρουση στην επιφάνεια του στόχου. Έτσι δημιουργεί τοπικά σε μια επιφάνεια διαμέτρου 1 - 2 mm μια μικρή λίμνη αναβράζοντος υλικού που εξατμίζεται. Οι ατμοί

συμπυκνώνονται στο υπόστρωμα και σχηματίζεται το λεπτό υμένιο. Η εντοπισμένη θέρμανση του υλικού σε συνδυασμό με την απαγωγή θερμότητας λόγω της υδρόψυξης ελαττώνουν σημαντικά τις ανεπιθύμητες εκροές αερίων από τα περιβάλλοντα εξαρτήματα. Τα περισσότερα μέταλλα μπορούν να εξατμιστούν με τον τρόπο αυτό, ενώ σημαντικό πλεονέκτημα της τεχνικής αυτής είναι η επιτυχής εξάτμιση ακόμα και πολύ δύστηκτων μετάλλων, όπως το βολφράμιο. Στα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι ο σχετικά μικρός κώνος εκπομπής και η έντονη εξάρτηση του ρυθμού εξάτμισης από το ρεύμα της δέσμης ηλεκτρονίων. Μέσω της συγκεκριμένης τεχνικής εναπόθεσης μετάλλου παράχθηκαν τα ενδοδιαπλεκόμενα ηλεκτρόδια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των νανοσωματιδιακών δομών και την κατασκευή των πάσης φύσεως αισθητήρων. Η σημασία της προσεχτικής κατασκευής των ηλεκτροδίων για την απόδοση των διατάξεων θα αναλυθεί στην επόμενη παράγραφο.

1.7.1.5 Δομική ποιότητα ηλεκτροδίων, “ωμική” επαφή ηλεκτροδίου-νανοσωματιδίων

Για την κατασκευή των ηλεκτροδίων χρησιμοποιήθηκαν υποστρώματα πυριτίου με οξείδιο πάχους από 500 έως και 50 nm τα οποία προηγουμένως είχαν σχηματοποιηθεί κατάλληλα μέσω οπτικής λιθογραφίας.

Την επιμετάλλωση των υποστρωμάτων μέσω της εξάχνωσης μετάλλου όπως περιγράφηκε στην παράγραφο 1.7.1.4. ακολουθεί η αφαίρεση του περιττού μετάλλου μέσω του Lift-off. Σε αυτό ακριβώς το σημείο μπορεί πολύ συχνά να προκύψει ένα ανεπιθύμητο προφίλ ηλεκτροδίου το οποίο δύναται να αποκλείει την φυσική επαφή των νανοσωματιδίων με το ηλεκτρόδιο χρυσού. Στην εικόνα 13 μπορεί κανείς να παρατηρήσει το σχήμα της μορφοποιημένης μέσω οπτικής λιθογραφίας ρητίνης. Υπολείμματα ρητίνης όπως φαίνεται στην εικόνα 13(α) της SEM παραμένουν επί της επιφάνειας του διοξειδίου του πυριτίου και αυξάνουν στο σύνορο μεταξύ ρητίνης που έχει απομακρυνθεί από τον developer και του τοιχώματος της ρητίνης που δεν έχει απομακρυνθεί. Γίνεται συνεπώς αντιληπτό



Εικόνα 13. Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (α) μετά την εμφάνιση της φωτοευαίσθητης ρητίνης (β) μετά την επιμετάλλωση χρυσού (γ) μετά το άμεσο lift-off και (δ) lift-off μετά από παραμονή στην ακετόνη για 3 ώρες.

πως κατά την διαδικασία της επιμετάλλωσης το μέταλλο θα καλύψει εν μέρει τα υπολείμματα ρητίνης στο υπόστρωμα (εικόνα 13(β)). Ακολουθώντας κανείς ένα συμβατικό πρωτόκολλο για την διαδικασία του Lift-off, απευθείας μετά την επιμετάλλωση το δείγμα τοποθετείται εντός ακετόνης και λουτρού υπερήχων όπου και αφήνεται μέχρι να απομακρυνθεί πλήρως το περιττό μέταλλο (45-60 sec). Μία τέτοια προσέγγιση έχει ως αποτέλεσμα το “ξήλωμα” της άκρης του μεταλλικού ηλεκτροδίου κατά την απομάκρυνση της ρητίνης όπως φαίνεται στην εικόνα 13(γ). Προφανώς ένα ηλεκτρόδιο τέτοιας μορφής είναι ανεπιθύμητο μια και αποτρέπει την επαφή νανοσωματιδίων και ηλεκτροδίων και το κύκλωμα παραμένει ανοιχτό.

Για να προκύψουν ηλεκτρόδια με ομαλό και συνεχές προφίλ και με αρνητική κλίση ακολουθήθηκε μια εναλλακτική προσέγγιση. Παρατηρήθηκε ότι αν το

επιμεταλλωμένο δείγμα παραμένει εντός της ακετόνης για τουλάχιστον τρεις ώρες η ακετόνη σταδιακά διαλύει την ρητίνη που έχει παραμείνει μετά την οπτική λιθογραφία. Μετά το πέρας των τριών ωρών (το δείγμα εναλλακτικά μπορεί να αφεθεί εντός της ακετόνης και για ένα ολόκληρο βράδυ) το δείγμα μπορεί να αφεθεί εντός λουτρού υπερήχων δίνοντας ένα ομαλό προφίλ ηλεκτροδίου (εικόνα 13(δ)). Αξίζει να σημειωθεί πως επιθυμητή είναι και η χρήση πιπέτας για το “ξεφλούδισμα” του περιττού μετάλλου από την επιφάνεια του δείγματος προτού αυτό τοποθετηθεί εντός του λουτρού υπερήχων.

1.7.2 Ο εκτυπωτής ink-jet.

Τα πειράματα εκτύπωσης διεξήχθησαν μέσω ενός εκτυπωτή ψεκασμού σταγόνας της εταιρίας microdrop Technologies. Η διαδικασία εκτύπωσης των παραπάνω διαλυμάτων αποτελεί μια καλά ελεγχόμενη διαδικασία η οποία υπερτερεί από άλλες τεχνικές για την μεταφορά διαλυμάτων υγρής μορφής σε διάφορα υποστρώματα (χρήση pipettes κ.α.). Πιο συγκεκριμένα το μέγεθος της σταγόνας που εκτυπώνεται είναι σαφέστατα πιο ελεγχόμενο, καθιστώντας την συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία πιο συστηματική και συνεπή από άλλες εφάμιλλες με αυτήν. Η εκτύπωση μέσω ink-jet μπορεί να οδηγήσει στην εκτύπωση υπερμικρών δομών (της τάξης μεγέθους της διαμέτρου μιας εκτυπωμένης σταγόνας μια και κατά την διάρκεια των πειραμάτων μας υλοποιήθηκαν και δομές με συχνότητα ρίψης σταγόνας ενός Hz) και αποτελεί μια πειραματική διαδικασία μέσω της οποίας μπορεί να εκτυπωθεί σε οποιοδήποτε υπόστρωμα μια πληθώρα διαλυμάτων.

Πιο συγκεκριμένα ο εκτυπωτής της Micro Drop σχεδιάστηκε για την εκτύπωση υγρών σε ένα ευρύ φάσμα τιμών ιξώδους: 0.5 – 10000 mPas. Η παραγόμενη σταγόνα έχει όγκο ο οποίος εμπίπτει στο φάσμα 30 με 500 picoliters (10-12 l). Τα μόνα υλικά για τα οποία ο εκτυπωτής δεν αποτελεί μια ενδεδειγμένη λύση είναι πάστες, ουσίες που με την αύξηση της θερμοκρασίας αναπτύσσουν ιδιότητες προσκόλλησης στα τοιχώματά των διαφόρων μερών του ink-jet και υγρά τα οποία αντιδρούν με τον αέρα.

Τα ηλεκτρονικά οδήγησης της κεφαλής ελέγχουν την μορφή της παραγόμενης σταγόνας και την συχνότητα ρίψης ενώ μέσω μιας στροβοσκοπικής διόδου (strobe diode) μπορεί να φωτιστεί η εξερχόμενη σταγόνα από την κεφαλή του ink-jet σε διάφορα χρονικά σημεία μετά την έξοδό της από την κεφαλή. Το πειραματικό setup του ink-jet αποτελείται επίσης από έναν μεταλλικό σκελετό στήριξης της κεφαλής και της φιάλης αποθήκευσης του ink-jet, της ccd κάμερας και της στροβοσκοπικής διόδου φωτισμού (strobe diode) αλλά και ενός μεταλλικού βραχίονα συνδεδεμένου με τον μεταλλικό σκελετό με μια αναρτημένη σε αυτόν κάμερα για την παρακολούθηση της διαδικασίας της εκτύπωσης στο υπόστρωμα. Τέλος το πειραματικό setup περιλαμβάνει μία μεταλλική τράπεζα με ελευθερία κίνησης σε δυο άξονες μέσω δύο βερνιέρων.

Η αρχή λειτουργίας του εκτυπωτή Microdispenser είναι βασισμένη στην ήδη γνωστή λειτουργία των εκτυπωτών ink-jet. Ένα ακροφύσιο γεμάτο με υγρό υποβάλλεται σε πίεση μέσω ενός πιεζοηλεκτρικού συστήματος. Το πιεζοηλεκτρικό αυτό σύστημα τροφοδοτείται με βραχείς ηλεκτρικούς παλμούς οι οποίοι μεταφράζονται και σε βραχείς παλμούς πίεσης. Αυτοί οι παλμοί πίεσης διαδίδονται μέσω του υγρού έως και το ακροφύσιο, όπου και μεταφράζονται σε κίνηση. Εκεί ακριβώς το υγρό επιταχύνεται έως και με 100000g. Σε ένα σύντομο χρονικό διάστημα το υγρό αναπτύσσει μια ταχύτητα της τάξης των αρκετών μέτρων ανά δευτερόλεπτο κάτι που επιτρέπει τον σχηματισμό ενός υγρού jet το οποίο αρχίζει να αναδύεται από το ακροφύσιο. Μετά από ένα πολύ σύντομο χρονικό διάστημα το υγρό επιβραδύνεται εξαιτίας της απώλειας πίεσης μέσα στο ακροφύσιο αλλά και την διαστολή του actuator. Λόγω δυνάμεων αδράνειας αλλά και επιφανειακών τάσεων ένας μικρός όγκος υγρού διαχωρίζεται σχηματίζοντας μια σφαίρα κινούμενη με μια ταχύτητα τυπικά γύρω στα 2-3 m/sec, ελεύθερα εντός του αέρα. Στην κεφαλή του Microdrop dispenser το τελευταίο τμήμα του ακροφυσίου αποτελείται από έναν γυάλινο σωλήνα το οποίο περιβάλλεται από τα κυλινδρικού σχήματος πιεζοηλεκτρικά στοιχεία. Στο τέλος αυτού του γυάλινου σωλήνα είναι και το ακροφύσιο. Εφόσον ο γυάλινος σωλήνας είναι γεμάτος με υγρό εάν ένας ηλεκτρικός παλμός εφαρμοστεί στον πιεζοηλεκτρικό ενεργοποιητή προκαλείται μία

σύσπαση του τελευταίου η οποία πιέζει τον γυάλινο σωλήνα το οποίο και τελικά μεταφράζεται στον επιθυμητό παλμό πίεσης.

Τέλος το μέγεθος της παραγόμενης σταγόνας εξαρτάται από την διάμετρο του ακροφυσίου και μπορεί να είναι από 30-100 μm σε διάμετρο ενώ ο όγκος της σταγόνας επηρεάζεται επίσης από το ιξώδες του υγρού και σε μεγάλο βαθμό από τις εξής παραμέτρους των ηλεκτρονικών οδήγησης του πιεζοηλεκτρικού συστήματος: το εύρος του παλμού τάσης και το μέτρο του παλμού τάσης. Αν όλες οι παραπάνω παράμετροι κρατηθούν σταθερές η όλη διαδικασία είναι εξαιρετικά αναπαραξίμη (αποκλίσεις μικρότερες του 1%).

Αναφορές

- [1] C.N.R. Rao . G.U. Kulkarni , P.J Thomas and P.P. Edwards , Metal nanoparticles and their assemblies , Chem. Soc. Rev. 2000
- [2] S,H Yang , D.A. Drabold , J.B. Adams , Phys . Rev. 47 , 1993
- [3] M.P.J. van Staveren, H.B. Brom, L.J. de Jongh, NMR in metal cluster compounds compared to glasses, Phys. Rep.,208 (1991), 333-335.
- [4] D.C. Ralph, C.T. Black, M. Tinkham, Gate-voltage studies of discrete electronic states in aluminum nanoparticles, Phys. Rev. Lett., 78 (1997), 4087-4090.
- [5] Y. Suganuma, A.A.J. Dhirani, Gating of enhanced electron-charging thresholds in self-assembled nanoparticle films, Phys. Chem. B, 109 (2005), 15391-15396.
- [6] E. Verrelli, G. Galanopoulos, I. Zouboulis, D. Tsoukalas, Nickel nanoparticle size and density effects on non-volatile memory performance, J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct., 31 (2013), art. no. 032204.
- [7] A.N. Shipway, I. Willner, Nanoparticles as structural and functional units in surface-confined architectures, I. Chem. Commun., 20 (2001), 2035-2045.
- [8] P. Alivisatos, The use of nanocrystals in biological detection, Nat. Biotechnol., 22 (2004), 47-52.
- [9] R.G. Freeman, K.C. Grabar, et al., Self-assembled metal colloid monolayers: An approach to SERS substrates, Science, 267 (1995),1629-1632.
- [10] B. Abeles, P. Sheng, M. Coutts, Y. Arie, Hopping conductivity in granular disordered systems. Adv. Phys., 24 (1975), 407.
- [11] J.G. Simmons, Generalized thermal J-V characteristic for the electric tunnel effect, J. Appl. Phys.,35 (1964),2472-2481.
- [12] J.G. Simmons, Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film, J. Appl. Phys., 34 (1963), 1793-1803.

- [13] A.J. Quinn, P. Beecher, et al. Manipulating the charging energy of nanocrystal arrays, *Small*, 1 (2005), 613-618.
- [14] A.J. Quinn, G. Redmond, Artificial atom solids based on metal nanocrystals: Formation and electrical properties, *Prog. Solid State Chem.*, 33 (2005), 263-277.
- [15] V. Torma, O. Vidoni, U. Simon, G. Schmid, Charge-transfer mechanisms between gold clusters, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003 (6), 1121-1127.
- [16] G.R. Wang, et al., Correlation between nanostructural parameters and conductivity properties for molecularly-mediated thin film assemblies of gold nanoparticles, *Mater. Chem.*, 2007 (17) 457-462.
- [17] A. Zabet-Khosousi, A.A Dhirani, Charge transport in nanoparticle assemblies, *Chem. Rev.* 108 (2008), 4072-4124.
- [18] A.A Middleton, N.S. Wingreen, Collective transport in arrays of small metallic dots, *Phys. Rev. Lett.*, 71 (1993), 3198-3201
- [19] A.S. Cordan, A. Goltzene, Electron transport in metallic dot arrays: Effect of a broad dispersion in the tunnel junction dimensions *J. Appl. Phys.*, 84 (1998) 3756-3763.
- [20] H.O. Mueller, K. Katayama, H. Mizuta, Effects of disorder on the blockade voltage of two-dimensional quantum dot arrays, *J. Appl. Phys.*, 84 (1998), 5603-5609.
- [21] A.S. Cordan, Temperature behavior of multiple tunnel junction devices based on disordered dot arrays, *J. Appl. Phys.*, 87 (2000), 345-352.
- [22] J. Johansson, D.B. Haviland, Random background charges and Coulomb blockade in one-dimensional tunnel junction arrays, *Phys. Rev. B*, 63 (2001), 142011-142016.
- [23] H.E. Romero, M. Drndic, Coulomb blockade and hopping conduction in PbSe quantum dots, *Phys. Rev. Lett.*, 95 (2005), art. no. 156801.
- [24] K.C. Beverly, J.F. Sampaio, J.R Heath, Effects of size dispersion disorder on the charge transport in self-assembled 2-D Ag nanoparticle arrays, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002), 2131-2135.

- [25] A. Zabet-Khosousi, P.E. Trudeau, Y. Suganuma, A.A.Dhirani, B. Statt, Metal to insulator transition in films of molecularly linked gold nanoparticles, *Phys. Rev. Lett.*, 96 (2006), art. no. 156403.
- [26] N.F. Mott, Metal-insulator transitions, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 382 (1982), 1-24.
- [27] M.D. Musick, Metal films prepared by stepwise assembly. 2. Construction and characterization of colloidal Au and Ag multilayers, *Chem. Mater.*, 12 (2000), 2869-2881.
- [28] T.B. Tran et al. Multiple cotunneling in large quantum dot arrays, *Phys. Rev. Lett.*, 95 (2005), art. no. 076806.
- [29] Z.M. Liao, J. Xun, D.P. Yu, Wave grouping of a meandering spiral induced by Doppler effects and oscillatory dispersion, *Phys. Lett. A*, 345 (2005), art. no. 238301.
- [30] M.A. Rafiq et al. Hopping conduction in size-controlled Si nanocrystals, *J. Appl. Phys.*, 100 (2006), art. no. 014303.
- [31] N.F. Mott, Conduction in glasses containing transition metal ions, *J. Non-Cryst. Solids*, 1 (1968), 1-17.
- [32] V. Ambegaokar, B.I. Halperin, J.S. Langer, Hopping conductivity in disordered systems, *Phys. Rev. B*, 4 (1971), 2612-2620.
- [33] A.L. Efros, B.I. Shklovskii, Coulomb gap and low temperature conductivity of disordered systems, *J. Phys. C*, 8 (1975), L49-L51.
- [34] B.I. Shklovskii, A.L. Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors*; Springer-Verlag: Berlin, 1984
- [35] C.J. Adkins, Conduction in granular metals-variable-range hopping in a Coulomb gap?, *J. Phys. C*, 1 (1989), 1253-1259.
- [36] P. Sheng, Electronic transport in granular metal films, *Philos. Mag. B*, 65 (1992), 357-384.

- [37] M. Pollak, C.J. Adkins, Conduction in granular metals, *Philos. Mag. B*, 65 (1992), 855-860.
- [38] K.H. Mueller, J. Herrmann, B. Raguse, G. Baxter, T. Reda, Percolation model for electron conduction in films of metal nanoparticles linked by organic molecules, *Phys. Rev. B*, 66 (2002), , art. no. 075417.
- [39] K.H. Mueller, G. Wei, B. Raguse, J. Myers, Three-dimensional percolation effect on electrical conductivity in films of metal nanoparticles linked by organic molecules, *Phys. Rev. B*, 68 (2003), art. no. 155407.
- [40] K.-H. Müller, M.M.A. Yajadda, Electron transport in discontinuous gold films and the effect of Coulomb blockade and percolation, *J. appl. Phys.*, 111 (2012), art. no. 123705.
- [41] R. Parthasarathy, X.M. Lin, H. Jaeger, Electronic transport in metal nanocrystal arrays: The effect of structural disorder on scaling behavior, *Phys. Rev. Lett.*, 87 (2001), 1868071-1868074.
- [42] R. Parthasarathy et al. Percolating through Networks of Random Thresholds: Finite Temperature Electron Tunneling in Metal Nanocrystal Arrays, *Phys. Rev. Lett.*, 92 (2004), 0768011-0768014.
- [43] C. Lebreton et al. Coulomb Blockade effect through a 2D ordered array of Pd islands obtained by colloidal deposition, *Microelectron. Eng.*, 41-42 (1998), 507-510.
- [44] N. Qamhieh, Investigation of the electrical properties of metallic nanoclusters, *Eur. Phys. J D*, 67 (2013), art. no. 37.
- [45] Δ. Τσουκαλάς, Μίκρο-Νάνο αισθητήρες, Τομέας Φυσικής Σ.Ε.Μ.Φ.Ε. Ε.Μ.Π. (2010)
- [46] M.E. Franke, T.J. Koplin, U. Simon, Metal and metal oxide nanoparticles in chemiresistors: does the nanoscale matter?, *Small*, 2 (2006),36-50.
- [47] D. Kohl, Function and applications of gas sensors, *J. Phys. D*, 34 (2001), 125–149.

- [48] G. Tschulena, A. Lahrmann, Sensors in Household Applications: in Sensors Application, Vol. 5 (Eds.: J. Hesse, J. Gardner, W. Gçpel), Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [49] P. H. Iberg, T. Togawa, F. A. Spelman, Sensors in Medicine and Health Care in Sensors Application, Vol. 3 (Eds.: J. Hesse, J. Gardner, W. Gçpel), Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [50] V.K.K. Upadhyayula, Functionalized gold nanoparticle supported sensory mechanisms applied in detection of chemical and biological threat agents: A review, *Anal. Chim. Acta*, 715 (2012), 1–18.
- [51] B. L. Gubpta, GB-200N Industrial Sensor Technologies and Markets, Business Communication Company, Inc., Nowalk, US, 2004.
- [52] H. Debeda, D. Rebiere, J. Pistre, J. Menil, Thick film pellistor array with a neural network post-treatment, *Sens. Actuators B*, 27 (1995), 297–300.
- [53] A. D. Brailsford, M. Yussouff, E. M. Logothetis, Technical Digest of the 4th International Meeting on Chemical Sensors (Ed.: N. Yamazoe), Japan Association of Chemical Sensors, Tokyo, 1992.
- [54] B. Ostriker, M. Fleischer, H. Meixner, D. Kohl, Investigation of the reaction mechanisms in work function type sensors at room temperature by studies of the cross-sensitivity to oxygen and water: the carbonate–carbon dioxide system, *Sens. Actuators B*, 68 (2000), 197–202.
- [55] R. Lucklum, P. Hauptmann, The Quartz Crystal Microbalance: Mass Sensitivity, Viscoelasticity and Acoustic Amplification, *Sens. Actuators B*, 70 (2000), 30–36.
- [56] S. M. Chang, Y. H. Kim, J. M. Kim, Y. K. Chang, J. D. Kim, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 267 (1995), 405–410.
- [57] R. C. Hughes, W. K. Schubert, Thin films of Pd/Ni alloys for detection of high hydrogen concentrations, *J. Apply. Phys.*, 71 (1992), 542-544.
- [58] N. S. Lewis, *Acc. Chem. Res.* 37 (2004), 663.
- [59] J. Yinon, Detection of explosives by electronic noses, *J. Anal. Chem.* 99 (2003)

- [60] H. Yan, H. Choe, S. S. Nam, Y. Hu, S. Das, J. F. Klemic, J. C. Ellenbogen, C. M. Lieber, *Nature* 470 (2010), 240.
- [61] I. Heller, A.M. Janssens, J. Mannik, E. D. Minot, S. G. Lemay, C. Dekker, Identifying the Mechanism of Biosensing with Carbon Nanotube Transistors, *Nano Lett.*, 8 (2008), 591.
- [62] G. Sberveglieri, C. Faglia, C. Perego, P. Nelli, R. Marks, N. T. Virgili, C. Taliani, R. Zamboni, Hydrogen and humidity sensing properties of C60 thin films, *Synthetic Met.*, 77 (1996), 273-275.
- [63] M. Myers, J. Cooper, B. Pejdic, M. Baker, B. Raguse, Functionalized graphene as an aqueous phase chemiresistor sensing material, *Sens. Actuators B*, 155 (2011), 154-158.
- [64] J.-P. Choi, M. M. Coble, M. R. Branham, J. M. DeSimone, R. W. Murray, Dynamics of CO₂-Plasticized Electron Transport in Au Nanoparticle Films: Opposing Effects of Tunneling Distance and Local Site Mobility, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007), 3778-3785.
- [65] Q.-Y. Cai, E. T. Zellers, Dual-Chemiresistor GC Detector Employing Monolayer-Protected Metal Nanocluster Interfaces, *Anal. Chem.*, 74 (2002), 3533-3539.
- [66] E. Dovgolevsky, G. Konvalina, U. Tisch, H. Haick, Monolayer-Capped Cubic Platinum Nanoparticles for Sensing Nonpolar Analytes in Highly Humid Atmospheres, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010), 14042-14049.
- [67] L. Han, D. R. Daniel, M. M. Maye, C.-J. Zhong, Core-Shell Nanostructured Nanoparticle Films as Chemically Sensitive Interfaces, *Anal. Chem.*, 73 (2001), 4441-4449.
- [68] E. García-Berríos, B. S. Brunshwig, T. Gao, M. D. Woodka, M. W. Ellsworth, S. Maldonado, N. S. Lewis, Response versus Chain Length of Alkanethiol-Capped Au Nanoparticle Chemiresistive Chemical Vapor Sensors, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010), 21914-21920.

- [69] Y. Joseph, I. Besnard, M. Rosenberger, B. Guse, H.-G. Nothofer, J. M. Wessels, U. Wild, A. Knop-Gericke, D. Su, R. Schlogl, A. Yasuda, T. Vossmeier, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003), 7406.
- [70] S. Lenaerts, M. Honore, G. Huyberechts, J. Roggen, G. Maes, In situ infrared and electrical characterization of tin dioxide gas sensors in nitrogen/oxygen mixtures at temperatures up to 720 K, *Sens. Actuators B*, 18 (1994), 478–482.
- [71] G. Korotcenkov, V. Brinzari, A. Cerneavsi, M. Ivanova, A. Cornet, J. Morante, A. Cabot, J. Arbiol, In_2O_3 films deposited by spray pyrolysis: gas response to reducing (CO, H₂) gases, *Sens. Actuators B*, 98 (2004), 122–129.
- [72] Y. Wang, X. Jiang, Y. Xia, A Solution-Phase, Precursor Route to Polycrystalline SnO₂ Nanowires That Can Be Used for Gas Sensing under Ambient Conditions, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003), 16176–16177.
- [73] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold, *Discuss. Faraday Soc.*, 11 (1951), 55-75.
- [74] G. Sakai, N. Matsunaga, K. Shimano, N. Yamazoe, Theory of gas-diffusion controlled sensitivity for thin film semiconductor gas sensor, *Sens. Actuators B*, 80 (2001), 125–131.
- [75] H. Wohltjen, A. W. Snow, Colloidal Metal–Insulator–Metal Ensemble Chemiresistor Sensor, *Anal. Chem.*, 70 (1998), 2856.
- [76] F.J. Ibañez, F.P. Zamborini, Chemiresistive Sensing with Chemically Modified Metal and Alloy Nanoparticles, *Small*, 8 (2012), 174-202.
- [77] P. Siffalovic, L. Chitu, K. Vegso, E. Majkova, M. Jergel, M. Weis, S. Luby, I. Capek, J. Keckes, G.A. Maier, A. Satka, J. Perlich and S.V. Roth, Towards strain gauges based on a self-assembled nanoparticle monolayer-SAXS study, *Nanotechnol.* 21 (2010) 385702.

- [78] R. Gunawidjaja, T. Myint and H. Eilers, Synthesis of silver/SiO₂/Eu:Lu₂O₃ core-shell nanoparticles and their polymer nanocomposites, *Powder Tech.* 210 (2011) 157-166.
- [79] X. Meng, K. Fujita, S. Murai, T. Matoba and K. Tanaka, Plasmonically controlled lasing resonance with metallic-dielectric core-shell nanoparticles, *Nano Lett.* 11 (2011) 1374-1378.
- [80] J.S. Yang, J.-H. Sung and B.-H. O, Novel elastic scattering model for the understanding of the anomalous transmittance for Au nanoparticle layer, *Optics Express* 18 (2010) 13418-13424.
- [81] J. Herrmann, K.-H. Müller, T. Reda, G.R. Baxter, B. Raguse, G.J.J.B. de Groot, R. Chai, M. Roberts and L. Wiczorek, Nanoparticle films as sensitive strain gauges, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 183105.
- [82] S.M. Sze and K.K. Ng, *Physics of semiconductor devices* third edition, Wiley (2000) 750.
- [83] T.G. Drummond, M. G. Hill, J. K. Barton, Electrochemical DNA sensors, *Nature Biotech.* 21 (2003), 1192-1197.
- [84] Palecek, E. Oscillographic polarography of highly polymerized deoxyribonucleic acid, *Nature* 188 (1960), 656–657.
- [85] Palecek, E. Adsorptive transfer stripping voltammetry—determination of nanogram quantities of DNA immobilized at the electrode surface, *Anal. Biochem.* 170 (1988), 421–431.
- [86] P. Singhal, W.G. Kuhr, Ultrasensitive voltammetric detection of underivatized oligonucleotides and DNA, *Anal. Chem.* 69 (1997), 4828–4832.
- [87] I.V. Yang, H.H. Thorp, Modification of indium tin oxide electrodes with repeat polynucleotides: electrochemical detection of trinucleotide repeat expansion, *Anal. Chem.* 73 (2001), 5316–5322.

- [88] P.M. Armistead, H.H. Thorp, Electrochemical detection of gene expression in tumor samples: overexpression of RAK nuclear tyrosine kinase, *Bioconj. Chem.* 13 (2002), 172–176.
- [89] I.V. Yang, P.A Ropp, H.H. Thorp, Toward electrochemical resolution of two genes on one electrode: using 7-deaza analogues of guanine and adenine to prepare PCR products with differential redox activity, *Anal. Chem.* 74 (2002), 347–354.
- [90] E. Palecek, M. Fojta, F. Jelen, New approaches in the development of DNA sensors: hybridization and electrochemical detection of DNA and RNA at two different surfaces, *Bioelectrochemistry* 56 (2002), 85–90.
- [91] M. Fojta et al. Two-surface strategy in electrochemical DNA hybridization assays: detection of osmium-labeled target DNA at carbon electrodes, *Electroanalysis* 15 (2003), 431–440.
- [92] R.M. Umek et al. Electronic detection of nucleic acids—a versatile platform for molecular diagnostics, *J. Mol. Diag.* 3 (2001), 74–84.
- [93] E.M. Boon, J.K. Barton, Charge transport in DNA, *Curr. Opin. Struct. Biol.* 12 (2002), 320–329.
- [94] S.O. Kelley, J.K. Barton, N.M. Jackson, M.G. Hill, Electrochemistry of methylene blue bound to a DNA-modified electrode, *Bioconj. Chem.* 8 (1997), 31–37.
- [95] S.O. Kelley, N.M. Jackson, M.G. Hill, J.K. Barton, Long-range electron transfer through DNA films, *Angew. Chem. Int. Edn.* 38 (1999), 941–945.
- [96] C. Fang, Y. Fan, J. Kong, Z. Gao, N. Balasubramanian, Electrical detection of oligonucleotide using an aggregate of gold nanoparticles as a conductive tag, *Anal. Chem.* 80 (2008), 9387-9394.
- [97] U. Hashim, S. Salleh, E.A. Shohini, S.F. Abd Rahman, Nanowire conductance biosensor by spacer patterning lithography technique for DNA hybridization detection: Design and fabrication method, *Proceedings of the IEEE/CPMT*

International Electronics Manufacturing Technology (IEMT) Symposium (2008) art. no. 5507831.

[98] A. Merkoçi, Nanoparticles-based strategies for DNA, protein and cell sensors, *Biosens. Bioelectron.*, 26,(2010), 1164–1177.

[99] S. Tokonami, H. Shiigi, T. Nagaoka, Preparation of Nanogapped Gold Nanoparticle Array for DNA Detection, *Electroanalysis*, 20 (2008), 355-360.

[100] S. Guo, E. Wang, Noble metal nanomaterials: Controllable synthesis and application in fuel cells and analytical sensors, *Nano Today*, 6 (2011), 240-264.

[101] Y. Okahata, T. Kobayashi, K. Tanaka, M. Shimomura, Anisotropic Electric Conductivity in an Aligned DNA Cast Film, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998), 6165-6166.

[102] B. Giese, Long-distance charge transport in DNA: The hopping mechanism, *Acc. Chem. Res.*, 33 (2000), 631-636.

[103] D. Porath, A. Bezryadin, S. De Vries, C. Dekker, Direct measurement of electrical transport through DNA molecules, *Nature*, 403 (2000), 635-638.

[104] G. Dekker, M.A. Ratner, Electronic properties of DNA, *Physics World*, 14 (2001), 29-33.

2. Χημικοί αισθητήρες ηλεκτρικής αντίστασης και χωρητικότητας για αέρια, μέσω της διαδοχικής εκτύπωσης και αυτό-οργάνωσης στρώματος μεταλλικών νανοσωματιδίων και πολυμερούς.

2.1 Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια έχει σημειωθεί αξιοσημείωτο ενδιαφέρον αναφορικά με χημικούς και βιολογικούς αισθητήρες που ενσωματώνουν στον σχεδιασμό τους (και στην υλοποίησή τους) στοιχεία όπως νανοσωματίδια ή νανορήματα (nanowires), εξαιτίας των αυξημένων δυνατοτήτων που παρουσιάζουν στην ευαισθησία τους και την γενικότερη τους απόδοση. Ειδικά στην περίπτωση των αισθητήρων χημικών στοιχείων αέριας φάσης αρκετή έρευνα έχει ήδη διεξαχθεί και επικεντρωθεί στην περιοχή των αισθητήρων μάζας (mass sensitive sensors), των χημικών αισθητήρων ηλεκτρικής αντίστασης (chemi-resistive sensors) και των χημικών αισθητήρων χωρητικότητας (chemi-capacitive sensors) [1-12]. Μερικά από τα πιο διαδεδομένα υλικά τα οποία ερευνώνται για αντίστοιχες εφαρμογές είναι τα μεταλλικά νανοσωματίδια [7], οι νανοσωλήνες άνθρακα [8], τα πολυμερή [9], ημιαγωγοί μετάλλου οξειδίου [10] ή υβριδικά υλικά από διάφορα νανοϋλικά [11].

Η εναπόθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων με χημική ή μοριακή επικάλυψη η οποία χρησιμεύει είτε σαν συνδετικός κρίκος για το φιλμ των νανοσωματιδίων είτε απλά σαν παράγοντας αποτροπής της συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων (στην περίπτωση που προέρχονται από κολλοειδές διάλυμα), αποτελεί μία από τις πιο δημοφιλείς μεθόδους παρασκευής χημικών αισθητήρων αντίστασης [7,13,14]. Αυτά τα μεταλλικά φιλμ από νανοσωματίδια μπορούν να παίξουν τα ίδια τον ρόλο του ευαίσθητου αισθητήριου στρώματος [5] ή να αντικατασταθούν, ως προς αυτό τους τον ρόλο, από ένα πολυμερικό στρώμα [15]. Η αγωγιμότητα των μεταλλικών νανοσωματιδίων [16] σε αυτό-οργανωμένα φιλμ έχει μελετηθεί διεξοδικά στο παρελθόν και έχει περιγραφεί και σε προηγούμενα κομμάτια της παρούσας εργασίας (παράγραφος 1.3), μια και αυτή αποτελεί την κρίσιμη παράμετρο ανίχνευσης των χημικών αερίων/αναλυτών στην περίπτωση των αισθητήρων ηλεκτρικής αντίστασης.

Ακόμα πολυμερή όπως το PMMA (poly-methyl-methacrylate), το PDMS (polydimethylsiloxane) και το EPR (epoxydised novolac resist) είναι γνωστά για την χρήση τους ως χημικοί αισθητήρες χωρητικότητας [17,18].

Η εναπόθεση νανοσωματιδίων από την υγρή φάση γίνεται κυρίως μέσω της επικάλυψης τους με περιστροφή (spin-coating) [19], μέσω επικάλυψης ψεκασμού (spray-coating) [20], με την διαδοχική τους αυτό-οργάνωση σε στρώσεις (layer by layer self-assembly) [21] ή τέλος με την εναπόθεση μέσω της τεχνικής Langmuir-Blodgett [22]. Τεχνικές εναπόθεσης και αυτό-οργάνωσης νανοσωματιδίων μέσω της εκτύπωσής τους από εκτυπωτή ψεκασμού μελάνης (ink-jet), χρησιμοποιούνται επίσης πολύ συχνά [23]. Συγκρινόμενη με τις προαναφερθείσες τεχνικές εναπόθεσης η εκτύπωση ψεκασμού μελάνης συνιστά μια αρκετά απλούστερη, πιο αποδοτική από άποψη κόστους, και καλά ελεγχόμενη πειραματική τεχνική (υψηλή επαναληψιμότητα και επεκτασιμότητα) [24-26]. Σημαντικό της πλεονέκτημα είναι επίσης το ότι το προς εκτύπωση υλικό μεταφέρεται μη καταστροφικά στο υπόστρωμα αφού πρόκειται για μια τεχνική μεταφοράς του υλικού από απόσταση (non-contact injection).

Περίληπτικά στο παρόν κεφάλαιο θα περιγραφεί η κατασκευή και η αξιολόγηση χημικών αισθητήρων ηλεκτρικής αντίστασης καθώς και χωρητικότητας με νανοσωματίδια χρυσού και πολυμερικό στρώμα ανίχνευσης. Για την εναπόθεση τόσο των νανοσωματιδίων όσο και του πολυμερούς χρησιμοποιήθηκε εκτυπωτής ψεκασμού μελάνης (ink-jet). Πρώτα θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα από την βελτιστοποίηση των πειραματικών παραμέτρων που επηρεάζουν την διαδικασία εκτύπωσης καθώς και οι διαδικασίες που ακολουθήθηκαν κατά την προετοιμασία των υποστρωμάτων ώστε οι χαρακτηριστικές ρεύματος-τάσης (I-V) των μετρούμενων αισθητήρων να μην παρουσιάζουν υστέρηση αλλά γραμμικά (Ωμικά) χαρακτηριστικά. Με βάση τα συμπεράσματα της προαναφερθείσας μελέτης θα παρασκευασθούν τελικά χημικοί αισθητήρες ηλεκτρικής αντίστασης και χωρητικότητας με ρυθμιζόμενη ευαισθησία, πάντα σε συνδυασμό με το υδρόφιλο πολυμερές PHEMA (Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)). Η πρωτοτυπία της συγκεκριμένης διάταξης σε σχέση με προηγούμενα δημοσιευμένες εργασίες

έγκειται στην χρήση του πολυμερούς μόνο σαν ένα επιλεκτικό στρώμα ρόφησης των ατμών του προς ανίχνευση χημικού αναλύτη και του νανοσωματιδιακού στρώματος σαν τον μετατροπέα σε ηλεκτρικό σήμα της παραπάνω ρόφησης. Επίσης η εκμετάλλευση του φαινομένου του “δαχτυλιδιού του καφέ” (coffee ring effect) για τον σχηματισμό ενός αγώγιμου μικρο-νήματος νανοσωματιδίων προσθέτει στην πρωτοτυπία του συγκεκριμένου αισθητήρα.

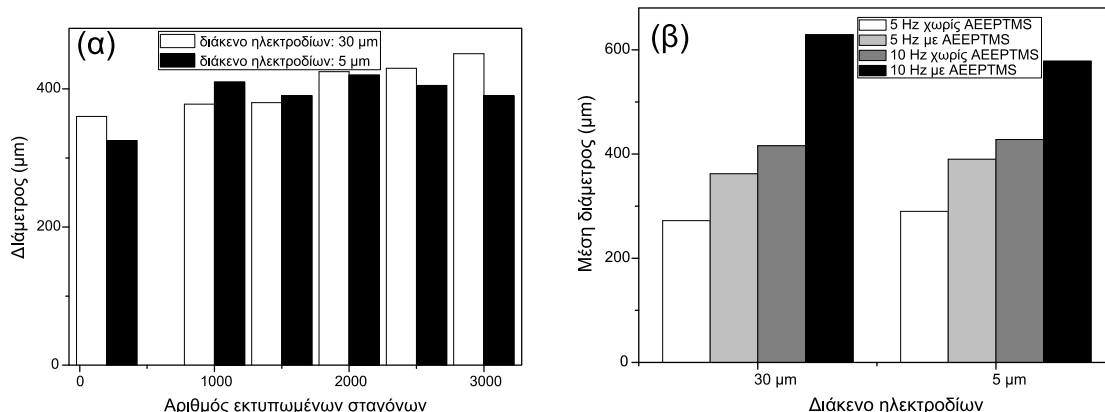
2.2 Χημικοί αισθητήρες Ηλεκτρικής αντίστασης

2.2.1 Πειραματικές διαδικασίες

Όλα τα πειράματα κατασκευής των διατάξεων διεξήχθησαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ενώ τα πειράματα αίσθησης αέριων χημικών στοιχείων σε θερμοκρασία 30°C. Σαν υποστρώματα για όλα τα ακόλουθα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν δισκία πυριτίου με θερμικό οξειδίο πάχους 0.5-1 μm.

Εμπορικά διαθέσιμα υδάτινα κολλοειδή διαλύματα νανοσωματιδίων χρυσού αγοράστηκαν από την British Biocell International και χρησιμοποιήθηκαν στην συγκέντρωση που παρελήφθησαν. Η διάμετρος των σφαιρικών νανοσωματιδίων ήταν 100 nm και 5 nm. Τα νανοσωματίδια φέρουν ένα αρνητικό φορτίο που προκύπτει κατά την διαδικασία παρασκευής τους από ένα χλωριούχο διάλυμα χρυσού και από την οξειδοαναγωγή του με κιτρικό άλας.

Ο εμπορικά διαθέσιμος εκτυπωτής ψεκασμού μελάνης Microdrop microdispenser (διάμετρος στομίου εκτύπωσης: 50 μm) χρησιμοποιήθηκε για την εκτύπωση του χρυσού επί των ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων. Μια μεταβλητή ποσότητα σταγόνων κολλοειδούς διαλύματος νανοσωματιδίων χρυσού εκτυπώθηκε στα υποστρώματα και όπως γίνεται αντιληπτό από την εικόνα 1(α), με την αύξηση του αριθμού των εκτυπωμένων σταγόνων αυξάνεται και η συνολική διάμετρος της τελικής εκτυπωμένης σταγόνας. Ο έλεγχος της συνολικής ποσότητας νανοσωματιδίων ή πολυμερούς που εναποτίθεται στα υποστρώματα ελέγχεται μέσα από την συχνότητα εκτύπωσης και τον χρόνο εκτύπωσης και εκφράζεται σαν συνολικός αριθμός εκτυπωμένων σταγόνων. Με την χρήση μιας CCD κάμερας



Εικόνα 1. (α) Μέση διάμετρος σταγόνων μετά την εξάτμιση του διαλύτη σε υποστρώματα SiO₂ χημικά τροποποιημένα με AEEP-TMS συναρτήσει αριθμού εκτυπωμένων σταγόνων κολλοειδούς διαλύματος νανοσωματιδίων διαμέτρου 100 nm (β) Μέση διάμετρος εκτυπωμένων σταγόνων (για συχνότητες εκτύπωσης 5 Hz και 10 Hz) κολλοειδούς διαλύματος νανοσωματιδίων 100 nm για τροποποιημένα και ατροποποιητά υποστρώματα, συναρτήσει του διάκενου των δακτύλων του ηλεκτροδίου.

μπορεί να επιτευχθεί πολύ καλή ευθυγράμμιση ανάμεσα στην προσπίπτουσα στο υπόστρωμα σταγόνα και την επιθυμητή περιοχή εκτύπωσης.

Το πολυμερές PHEMA αγοράστηκε από την Sigma Aldrich και πριν την εκτύπωσή του μέσω του εκτυπωτή ink-jet δοκιμάστηκε πληθώρα διαφορετικών συγκεντρώσεων του πολυμερούς, διαλυμένο σε γαλακτικό αιθυλεστέρα (ethyl lactate). Τελικά προτιμήθηκε η διάλυση του πολυμερούς σε συγκέντρωση 0.5 % w/w μια και μεγαλύτερες συγκεντρώσεις παρουσίαζαν τον κίνδυνο φραγής του στομίου εξόδου του εκτυπωτή. Το πολυμερές εκτυπώθηκε με συχνότητα 5 Hz ενώ εκτυπώθηκαν συνολικά 1000 σταγόνες. Η εκτύπωση 1000 σταγόνων πολυμερούς δίνει πάντα ένα συνεχές φιλμ πάχους 500-700 nm στο εσωτερικό της σταγόνας και 1-2 μm περίπου στην περιφέρεια της σταγόνας εξαιτίας του coffee ring effect το οποίο θα συζητηθεί αναλυτικά στην παράγραφο 2.2.3.

Ενδοδιαπλεκόμενα/δακτυλωτά ηλεκτρόδια χρυσού (interdigitated electrodes) ύψους 80-100 nm και με μεταβλητή απόσταση μεταξύ των δακτύλων (30 μm και 5 μm) παρασκευάστηκαν μέσω οπτικής λιθογραφίας, της εξάχνωσης χρυσού από κανόνι δέσμης ηλεκτρονίων (e-gun) και Lift-off σε ακετόνη. Κατά την διαδικασία της επιμετάλλωσης με χρυσό για την κατασκευή των ηλεκτροδίων ένα στρώμα τιτανίου

πάχους 7 nm χρησιμοποιήθηκε για την επιτυχή προσκόλληση του χρυσού στο διοξείδιο του πυριτίου.

Οι υβριδικές δομές νανοσωματιδίων/πολυμερούς χαρακτηρίστηκαν από οπτικές μετρήσεις μικροσκοπίου και Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (FE-SEM). Οι ηλεκτρικές μετρήσεις χαρακτηρισμού έγιναν στον probe station του εργαστηρίου ηλεκτρικού χαρακτηρισμού του Τομέα Φυσικής της Σ.Ε.Μ.Φ.Ε. με την χρήση του πηλο-αμπερομέτρου HP 4140B (σε εύρος τάσεων από -1 V έως και 1 V). Τέλος όλα τα πειράματα δοκιμής του αισθητήρα έγιναν με τους αισθητήρες κλειστούς σε έναν θάλαμο μικρού όγκου (4 mm^3) όπου θερμοκρασία και υγρασία διακυμαίνονται κατά 0.1°C και 0.1% αντίστοιχα [6,17]. Η αντίσταση του αισθητήρα παρακολουθείτο μέσω του οργάνου HP 34401A (πολύμετρο). Ο αισθητήρας ακολουθεί πάντα μια διαδικασία ξήρανσης με συνεχή και σταθερή ροή αζώτου (1000 sccm) για περισσότερο από δύο ώρες πριν από την δοκιμή οποιουδήποτε αερίου. Η υγρασία και η αιθανόλη υπερθετώνται πάνω από μια σταθερή ροή αζώτου 1000 sccm .

2.2.2 Επίδραση πειραματικών παραμέτρων εκτύπωσης και της επιφάνειας εκτύπωσης στην ποιότητα του παραγόμενου φιλμ νανοσωματιδίων

Τα υποστρώματα του οξειδίου του πυριτίου αρχικά τροποποιήθηκαν χημικά μέσω του σχηματισμού επί της επιφάνειας του πυριτίου ενός στρώματος αμινο-σιλάνης (3-[2-(2-Aminoethylamino)ethyl amino] pro-pyltrimethoxysilane (AEEPTMS)) [27]. Αυτή η διαδικασία αφήνει την επιφάνεια του διοξειδίου του πυριτίου εξαιρετικά υδρόφιλη, με ελεύθερες αμινο-ομάδες (θετικά φορτισμένες) προσανατολισμένες κάθετα ως προς την επιφάνεια του οξειδίου. Σαν συνέπεια της προηγούμενης διεργασίας στην επιφάνεια του διοξειδίου, κατά την εκτύπωση των υδατινών διαλυμάτων των νανοσωματιδίων τα αρνητικά φορτισμένα κελύφη κιτρικού άλατος των νανοσωματιδίων δένονται με τις θετικά φορτισμένες αμινο-ομάδες του σιλανίου. Αυτή η τροποποίηση των υποστρωμάτων με διαλύματα σιλάνης, παρήγαγε διακριτά αποτελέσματα όταν κανείς συνέκρινε την μέση διάμετρο εκτυπωμένων σταγόνων (για έναν μεταβλητό συνολικό αριθμό εκτυπωμένων σταγόνων) που είχαν εκτυπωθεί σε υποστρώματα τροποποιημένα με σιλάνιο αλλά

και σε ατροποποίητα υποστρώματα όπως φαίνεται και στην εικόνα 1(β). Οι καλυμμένες με σιλάνιο επιφάνειες είναι πιο υδροφιλικές και οδηγούν εν τέλει σε μικρότερες γωνίες επαφής (contact angle) ανάμεσα σε εκτυπωμένη σταγόνα και υπόστρωμα και συνεπώς σε μια μεγαλύτερη σε επιφάνεια περιοχή εκτύπωσης μετά την εξάτμιση του υδάτινου διαλύτη.

Οι συχνότητες εκτύπωσης της σταγόνας που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκτέλεση των πειραμάτων ήταν 5 Hz και 10 Hz. Με την χρήση δύο διαφορετικών συχνοτήτων εκτύπωσης μελετήθηκε η επίδραση της συχνότητας εκτύπωσης στην ποιότητα και στα χαρακτηριστικά του παραγόμενου φιλμ των νανοσωματιδίων. Μετρήσεις μέσω οπτικού μικροσκοπίου επιβεβαίωσαν πως η μέση διάμετρος μιας δομής νανοσωματιδίων παραγόμενων με συχνότητα εκτύπωσης 10 Hz είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από μια παραγόμενη με συχνότητα 5 Hz, για τον ίδιο συνολικά αριθμό σταγόνων. Η διάμετρος μιας και μόνο εκτυπωμένης σταγόνας βρέθηκε να είναι 32 μm κατά την εκτύπωση με συχνότητα 5 Hz και 37 μm για συχνότητα 10 Hz.

Οι 2 προηγούμενες πειραματικοί παράμετροι της εκτύπωσης (χημική τροποποίηση με σιλάνιο και συχνότητα εκτύπωσης) αποδείχθηκε πως έχουν επίδραση στην επιφανειακή κατανομή των δομών των εκτυπωμένων νανοσωματιδίων και συνεπώς αναμένεται να καθορίζουν εν μέρει και τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά τους (αγωγιμότητα) κάτι το οποίο επιβεβαιώθηκε μέσω ηλεκτρικών μετρήσεων.

2.2.3 Ηλεκτρικές μετρήσεις εκτυπωμένων φιλμ νανοσωματιδίων χρυσού

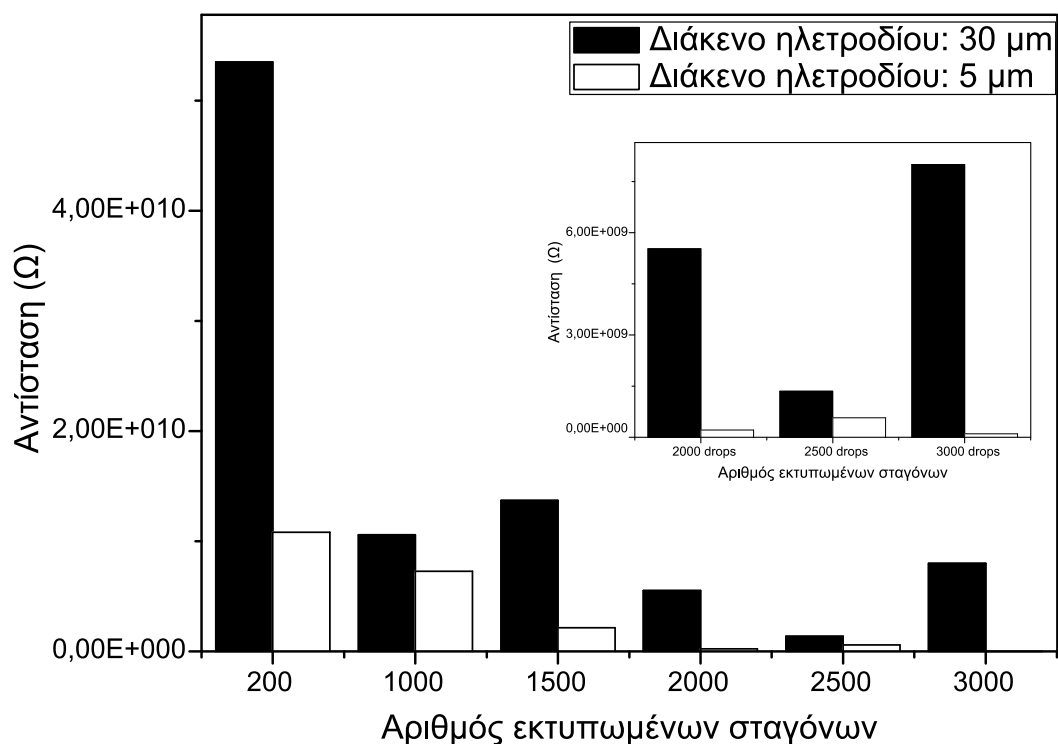
Ηλεκτρικές μετρήσεις DC στο εύρος από -1V έως και 1V διεξήχθησαν σε φιλμ νανοσωματιδίων χρυσού μέσω του HP4278A τόσο για χημικά τροποποιημένες όσο και για χημικά ατροποποίητες επιφάνειες/υποστρώματα οξειδίου του πυριτίου. Δοκιμάστηκαν κατά την διάρκεια των μετρήσεων αυτών τόσο δομές παραγόμενες με συχνότητα εκτύπωσης 5 Hz όσο και δομές παραγόμενες με συχνότητα 10 Hz. Από τα αποτελέσματα των παραπάνω μετρήσεων μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι τα νανοσωματίδια χρυσού που έχουν εκτυπωθεί επί υποστρωμάτων τροποποιημένων με σιλάνιο επιδεικνύουν πιο γραμμικές χαρακτηριστικές ρεύματος-τάσης (I-V), δείχνοντας μια συνολικά Ωμική συμπεριφορά. Αυτό μπορεί

να αποδοθεί στο γεγονός πως η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση ανάμεσα στο αρνητικά φορτισμένο περίβλημα των νανοσωματιδίων και στις θετικές αμινοομάδες του υποστρώματος διευκολύνει και ενισχύει την προσκόλληση των νανοσωματιδίων στο υπόστρωμα αντί της προσκόλλησης στα ηλεκτρόδια χρυσού λόγω σχέσεων συνάφειας. Επίσης η χημική τροποποίηση του υποστρώματος με σιλάνιο οδηγεί σε μια πιο ομογενή κατανομή των νανοσωματιδίων επί των επιφανειών.

Παρατηρήθηκε επίσης πως, ανάλογα με την συχνότητα εκτύπωσης, μπορεί να εμφανιστούν φαινόμενα υστέρησης και μη γραμμικότητας στις χαρακτηριστικές ρεύματος-τάσης. Πιο συγκεκριμένα κατά την εκτύπωση φιλμ με συχνότητα 10 Hz, σε οποιοδήποτε τύπου υπόστρωμα, οι χαρακτηριστικές ρεύματος-τάσης τείνουν να είναι μη γραμμικές και με χαρακτηριστικά υστέρησης. Αυτό δεν ισχύει για την περίπτωση της εκτύπωσης με συχνότητα 5 Hz. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το ότι η υψηλότερη συχνότητα εκτύπωσης οδηγεί σε κατανομή νανοσωματιδίων σε μια μεγαλύτερη συνολικά επιφάνεια. Η κατανομή του ίδιου αριθμού νανοσωματιδίων σε μεγαλύτερη επιφάνεια έχει ως αποτέλεσμα ένα ανομοιόμορφο και ασυνεχές φιλμ. Όπως αναμένεται άλλωστε παρατηρήθηκε πως η συμπεριφορά και η γραμμικότητα των διαφορετικών διατάξεων κατά τις μετρήσεις ρεύματος-τάσης ήταν άμεση συνάρτηση του βαθμού συνέχειας του φιλμ. Ένα πιο συνεχές φιλμ νανοσωματιδίων επιτυγχάνεται ενισχύοντας την πρόσδεση των νανοσωματιδίων στο υπόστρωμα μέσω της διαδικασίας χημικής τροποποίησής του και με την χρήση μιας χαμηλότερης συχνότητας εκτύπωσης.

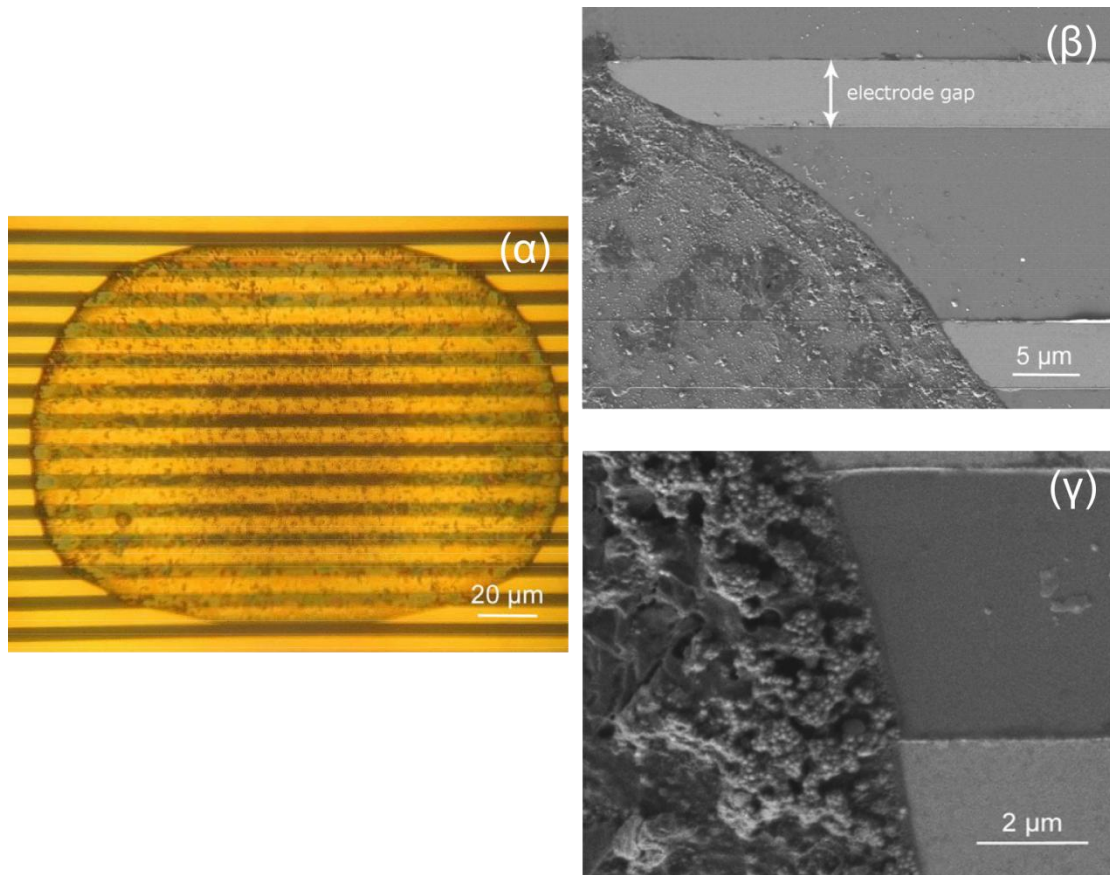
Στην εικόνα 2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων ρεύματος –τάσης για δυο διαφορετικές αποστάσεις δακτύλων ηλεκτροδίων με όρους μετρούμενης πειραματικά αντίστασης και όχι της ειδικής αντίστασης των διατάξεων (υπολογισμός της αντίστασης σε συνδυασμό με τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των ηλεκτροδίων). Είναι ξεκάθαρο πως αύξηση της απόστασης των δακτύλων των ηλεκτροδίων οδηγεί σε αύξηση της πειραματικά μετρούμενης αντίστασης. Αυτό αναμένεται καθώς αυξάνεται το μήκος της διαδρομής που πρέπει να διανύσει το

ηλεκτρικό φορτίο αλλά και επειδή ίσως ο σχηματισμός αγώγιμων μονοπατιών για αυξημένη απόσταση να καθίσταται πιο δυσχερής.



Εικόνα 2. Πειραματικά μετρούμενη αντίσταση διατάξεων με προοδευτικά αυξανόμενο αριθμό εκτυπωμένων σταγόνων κολλοειδούς διαλύματος νανοσωματιδίων 100 nm.

Κατά την διάρκεια των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν πάντοτε έξι διαφορετικοί αριθμοί εκτυπωμένων σταγόνων (200, 1000, 1500, 2000, 2500, και 3000 σταγόνες). Από την εικόνα 2 φαίνεται πως με το να αυξάνει κανείς τον συνολικό αριθμό των εκτυπωμένων σταγόνων, μειώνεται η πειραματικά μετρούμενη αντίσταση. Αυτή η μείωση στην αντίσταση μπορεί να είναι το αποτέλεσμα μιας σταδιακά αυξανόμενης επιφανειακής συγκέντρωσης νανοσωματιδίων. Σε κάποιο σημείο αυτή η επιφανειακή κατανομή των νανοσωματιδίων αναμένεται να σχηματίσει πλέον ένα συνεχές φιλμ, για μια “Ωμικού” τύπου μεταφορά φορτίου διαμέσου των νανοσωματιδίων, υπερβαίνοντας τις όποιες προηγούμενες ασυνέχειες. Σύμφωνα με τις μετρήσεις, φιλμ με συνολικό αριθμό σταγόνων εκτύπωσης από 1000-1500 και άνω επέδειξαν γραμμική συμπεριφορά κατά τις μετρήσεις ρεύματος-τάσης.



Εικόνα 3. Εικόνες οπτικής μικροσκοπίας και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (FESEM) για 2500 σταγόνες εκτυπωμένου κολλοειδούς διαλύματος νανοσωματιδίων χρυσού 100 nm. (α) Οπτική εικόνα μέσω μικροσκοπίου (β) Εικόνα FESEM (γ) Λεπτομερής εικόνα FESEM του coffee ring effect μετά την εξάτμιση του διαλύτη και σχηματισμός ενός συνεχούς μικρο-νήματος νανοσωματιδίων πλάτους 1-2 μm.

Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (FE-SEM), παρουσιάζονται στην εικόνα 3, απεικονίζουν τα παραπάνω συμπεράσματα μαζί με μια ακόμα ενδιαφέρουσα παρατήρηση. Από ότι παρατηρείται από τις εικόνες αυτές, ένα συνεχές φιλμ νανοσωματιδίων σχηματίζεται στην όριο της εκτυπωμένης σταγόνας νανοσωματιδίων, το οποίο φαίνεται ιδιαίτερα πυκνό στο εξωτερικό μέρος της περιφέρειας της σταγόνας. Αυτή η τοπολογία των νανοσωματιδίων (και όχι μόνο) έχει περιγραφεί αναλυτικά στην βιβλιογραφία όπου και είναι γνωστή ως φαινόμενο του “δαχτυλιδιού του καφέ” (coffee-ring effect) [28,29]. Ποιοτικά μπορεί κανείς να κατανοήσει τον σχηματισμό αυτού του δαχτυλιδιού συνδυάζοντας το γεγονός πως κατά την εξάτμιση του διαλύτη το περιφερειακό όριο της εκτυπωμένης σταγόνας παραμένει αμετακίνητο και πως ο διαλύτης που εξατμίζεται από την διεπιφάνεια αέρα-σταγόνας θα πρέπει να αντικατασταθεί. Αν τα όρια της σταγόνας παραμένουν

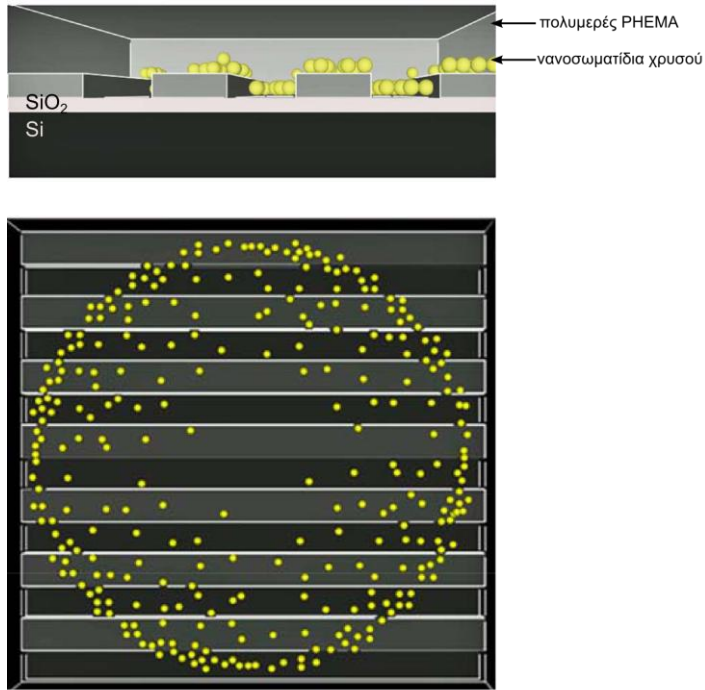
πακτωμένα, την εξάτμιση του διαλύτη θα πρέπει να καλύψει διαλύτης προερχόμενος από το εσωτερικό της σταγόνας δημιουργώντας συνεπώς μια τριχοειδή ροή. Η ροή αυτή παρασέρνει προς την περιφέρεια της σταγόνας το στερεό υλικό που αιωρείται εντός της σταγόνας (στην συγκεκριμένη περίπτωση νανοσωματίδια ή πολυμερές) σχηματίζοντας εν τέλει κατανομές σαν αυτές που προκύπτουν από τις αντίστοιχες εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας για τα νανοσωματίδια χρυσού. Το φαινόμενο του δαχτυλιδιού γίνεται να εξαλειφθεί είτε με την χρήση συστημάτων διαλυτών με διαφορετικές πτητικότητες ή μέσω τροποποίησης του υποστρώματος και την μετατροπή του σε μια υδρόφοβη επιφάνεια (οι υπερυδρόφοβες επιφάνειες μειώνουν δραματικά την τριβή ανάμεσα σε σταγόνα και υπόστρωμα επιτρέποντας στην σταγόνα να συστέλλεται κατά την εξάτμισή της) [29,30]

Όπως έχει ήδη αναφερθεί και στην βιβλιογραφία το coffee ring effect δεν φαίνεται να επηρεάζει την απόδοση ενός αισθητήρα (εκτός από την περίπτωση που οι ατμοί του προς ανίχνευση στοιχείου διαχέονται αργά εντός του φιλμ των νανοσωματιδίων) αλλά ούτε και τις ηλεκτρικές του μετρήσεις [23]. Η επιφανειακή συγκέντρωση των νανοσωματιδίων στην εσωτερική περιοχή της εκτύπωσης φαίνεται αρκετά χαμηλότερη σε σχέση με την περιφέρεια και περιορίζεται σε μικρά κέντρα αυτοφυών πυρήνων νανοσωματιδίων χρυσού. Τα μετρούμενα λοιπόν ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των διατάξεων μπορούν να αποδοθούν στο μικρο-νήμα νανοσωματιδίων στην περιφέρεια του δαχτυλιδιού μια και τα παρατηρούμενα κέντρα πυρήνων νανοσωματιδίων στο εσωτερικό της εκτυπωμένης περιοχής είναι αρκετά απομακρυσμένα ώστε να προκύψει οποιαδήποτε συγκρίσιμη αγωγιμότητα (μέσω φαινομένου σήραγγας) με αυτή του αγωγίμου δαχτυλιδιού της περιφέρειας. Αυτό το αγωγήμο λοιπόν μικρο-νήμα ή αγωγήμο δαχτυλίδι αποτελεί την “ευαίσθητη” περιοχή του αισθητήρα και άρα την περιοχή στην οποία συμβαίνει η μεταβολή της αγωγιμότητας όπως θα περιγραφεί στην επόμενη παράγραφο

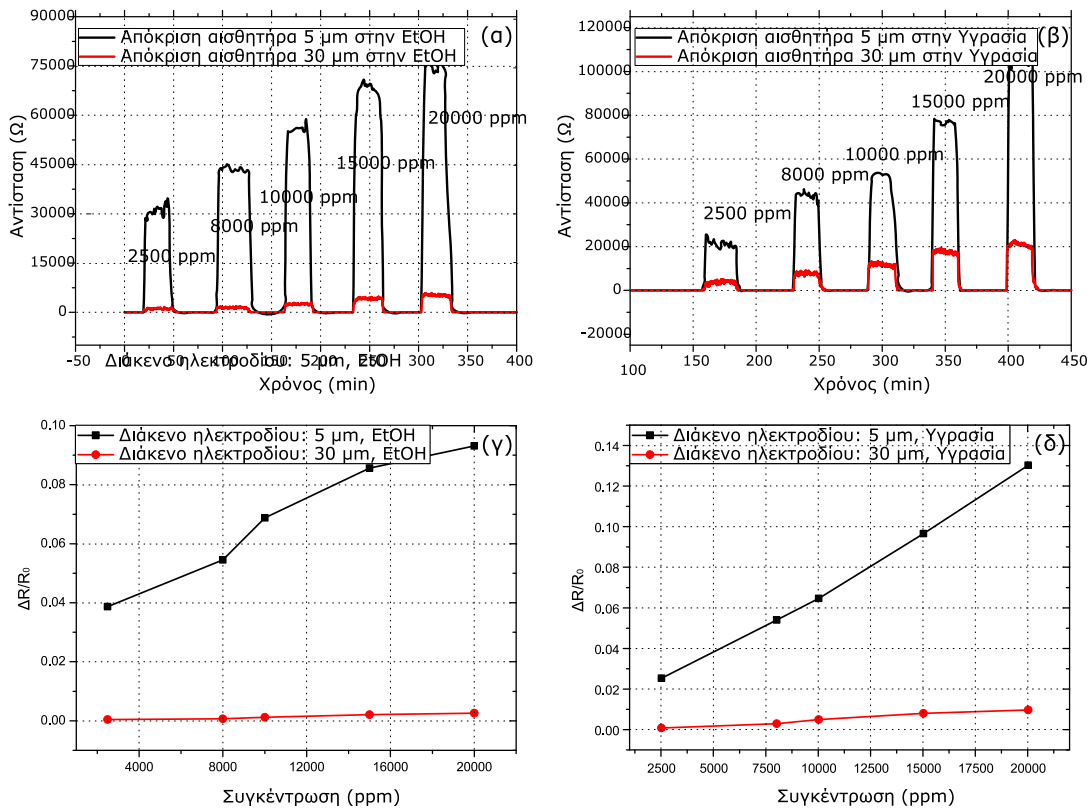
2.2.4 Απόκριση αισθητήρα ηλεκτρικής αντίστασης υψηλής πυκνότητας νανοσωματιδίων, σε ατμούς χημικών ουσιών

Όπως συζητήθηκε στην παράγραφο 2.2.3 παρατηρήθηκε Ωμικού τύπου, αγώγιμη συμπεριφορά για αυτά που ορίσαμε ως συνεχή μονοπάτια νανοσωματιδίων εντός του εκτυπωμένου φιλμ, όταν ένας συνολικός αριθμός 1000-1500 ή περισσότερων σταγόνων εναποτίθεται επί των υποστρωμάτων. Το παραπάνω φαινόμενο ενισχύεται ακόμα περισσότερο με την χρήση συχνότητας εκτύπωσης 5 Hz. Στην περίπτωση μη συνεχών φιλμ νανοσωματιδίων φαινόμενα μη ωμικής συμπεριφοράς (ή και αγωγιμότητες μικρότερες από αυτές που είναι δυνατόν να μετρηθούν μέσω του HP 4278A pico-ampere meter) και μεταφοράς φορτίου μέσω απομακρυσμένων αγώγιμων νησίδων νανοσωματιδίων, είναι κυρίαρχα. Με βάση αυτά τα συμπεράσματα η πρώτη “γενιά” αισθητήρων υλοποιήθηκε μέσω της εκτύπωσης 1000 σταγόνων πολυμερούς PHEMA (διαλυμένου με συγκέντρωση 0.5% w/w σε ethyl lactate χρησιμοποιώντας συχνότητα εκτύπωσης 5 Hz) πάνω από ένα ήδη εκτυπωμένο στρώμα νανοσωματιδίων χρυσού με διάμετρο 100 nm (εικόνα 4). Για το στρώμα των νανοσωματιδίων εκτυπώθηκαν 2500 σταγόνες διαλύματος νανοσωματιδίων με μια συχνότητα 5 Hz επί ενδο-διαπλεκόμενων ηλεκτροδίων.

Οι διατάξεις αυτές, όπως περιγράφηκαν στην προηγούμενη παράγραφο, δοκιμάστηκαν σαν χημικοί αισθητήρες αερίων με την έκθεσή τους σε διάφορες συγκεντρώσεις ατμών υγρασίας και Αιθανόλης. Η απόκριση των υβριδικών αισθητήρων πολυμερούς/νανοσωματιδίων είναι σε άμεση εξάρτηση από την επιδεκτικότητα του πολυμερούς στην ρόφηση συγκεκριμένων αερίων. Κατά την διάρκεια της έκθεσης του αισθητήρα στους ατμούς αερίων δύο κυρίαρχα φαινόμενα λαμβάνουν χώρα, : το πολυμερικό στρώμα προσροφά τους ατμούς οι οποίοι του προκαλούν διόγκωση και η διηλεκτρική σταθερά του συστήματος αλλάζει από την παρουσία του αερίου εντός της πολυμερικής μήτρας. Μια και το πολυμερικό στρώμα περιβάλλει και περικλείει το υποκείμενο στρώμα των νανοσωματιδίων, κάθε του διόγκωση επηρεάζει άμεσα την κατανομή των νανοσωματιδίων και πιο συγκεκριμένα τις ενδο-αποστάσεις των νανοσωματιδίων. Συνεπώς επηρεάζεται εν τέλει και η αγωγιμότητα τους. Τα αποτελέσματα της αλλαγής στην αντίσταση (ΔR) και της σχετικής αλλαγής στην αντίσταση ($\Delta R/R_0$) των



Εικόνα 4. Σχηματική αναπαράσταση της διατομής και κάτοψης του αισθητήρα



Εικόνα 5. (α) & (β) Δυναμική απόκριση αισθητήρων 5μm και 30 μm σε μεταβαλλόμενες συγκεντρώσεις αιθανόλης και υγρασίας αντίστοιχα (γ) & (δ) Σχετική μεταβολή αντίστασης (ΔR/R₀) σε μεταβαλλόμενες συγκεντρώσεις αιθανόλης και υγρασίας αντίστοιχα

αισθητήρων σε ατμούς υγρασίας και αιθανόλης φαίνονται στην εικόνα 5. Οι αισθητήρες των 5 μm και των 30 μm είχαν αρχική αντίσταση 900 kΩ και 2 MΩ αντίστοιχα. Οι αισθητήρες δείχνουν καλή απόκριση και επαναφορά στην αρχική τιμή αντίστασης τους και ένα αρκετά μεγάλο εύρος ανίχνευσης συγκεντρώσεων μια και ανιχνεύουν συγκεντρώσεις υγρασίας και αιθανόλης από 2500 ppm έως και 20000 ppm. Ο αισθητήρας των 5 μm παρουσιάζει χρόνο απόκρισης ίσο με 2,6 min (156 sec) και χρόνο επαναφοράς 8,3 min (498 sec) για έκθεση σε υγρασία. Οι χρόνοι απόκρισης και επαναφοράς γίνονται 3 min (180 sec) και 9 min (540 sec) στην περίπτωση της αιθανόλης. Ως χρόνος απόκρισης ορίζεται ο χρόνος που χρειάζεται ο αισθητήρας για να φτάσει το 70% της τελικής σταθερής του τιμής από τη αρχική του αντίσταση (R_0), παρουσία συγκεκριμένης ποσότητας αέριας ουσίας. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν επίσης μια αυξημένη ευαισθησία στην περίπτωση της μικρότερης απόστασης μεταξύ των δακτύλων των ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων (5 μm) σε συμφωνία με την βιβλιογραφία [31].

Η αγωγιμότητα δικτύων μεταλλικών νανοσωματιδίων μπορεί γενικά να περιγραφεί στα πλαίσια ενός θερμικά ενεργοποιούμενου φαινομένου σήραγγας το οποίο περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση για την αγωγιμότητα σ του φιλμ [32] (βλέπε παρ. 1.4.2):

$$\sigma \propto \exp(-\beta\delta) \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right) \quad (1)$$

όπου β είναι η σταθερά απόσβεσης του ρεύματος σήραγγας (tunneling decay constant), δ η απόσταση μεταξύ των νανοσωματιδίων, E_A η ενέργεια ενεργοποίησης k_B η σταθερά του Boltzmann και T η θερμοκρασία σε kelvin. Η ενέργεια ενεργοποίησης δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$E_A = 0.5e^2 \frac{r^{-1} - (r + \delta)^{-1}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \quad (2)$$

Όπου r είναι η διάμετρος των νανοσωματιδίων, ϵ_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού και ϵ_r η διηλεκτρική σταθερά του μέσου μεταξύ των νανοσωματιδίων.

Επίσης η πειραματικά μετρούμενη αντίσταση R_{Ω} συνδέεται με την αγωγιμότητα σ με την παρακάτω σχέση (βλέπε παράγραφο 1.5):

$$R_{\Omega} = \left(\frac{1}{\sigma} \right) \left(\frac{w}{dL} \right) \frac{1}{(n-1)} \quad (3)$$

Όπου w είναι η απόσταση μεταξύ των δακτύλων των ηλεκτροδίων, L το μήκος του ηλεκτροδίου, d το πάχος του φιλμ των νανοσωματιδίων και n ο αριθμός των δακτύλων του ηλεκτροδίου.

Η χημική επικάλυψη κιτρικού άλατος η οποία περιβάλλει τα νανοσωματίδια του φιλμ επιβάλλει καλά καθορισμένους φραγμούς δυναμικού ανάμεσα στα διαδοχικά νανοσωματίδια του φιλμ ακόμα και στην περίπτωση ενός πυκνού και συνεχούς μικρο-νήματος νανοσωματιδίων (το οποίο προκύπτει λόγω του coffee ring effect) μια και δεν είναι πραγματικά ποτέ σε άμεση επαφή. Η εξάρτηση της αγωγιμότητας σ από την απόσταση d μεταξύ των νανοσωματιδίων και από την ενέργεια ενεργοποίησης E_A για την μεταφορά φορτίου, σχετίζεται με τους μηχανισμούς σύμφωνα με τους οποίους σχηματίζεται και αναπτύσσεται το φιλμ των νανοσωματιδίων σε διάφορα υποστρώματα. Σύμφωνα με την εξίσωση (1) είναι φανερό πως για αλλαγές στην αγωγιμότητα (ή αντίστοιχα και στην αντίσταση) σαν αυτές που παρατηρούνται στην εικόνα 5 θα πρέπει είτε να αυξηθεί η απόσταση μεταξύ των νανοσωματιδίων είτε να επηρεαστεί η ενέργεια ενεργοποίησης E_A λόγω της διαφορετικής διηλεκτρικής σταθεράς που εισάγεται εντός του πολυμερούς μετά την ρόφηση ατμών υγρασίας και αιθανόλης. Πάντως ειδικά σε αυτή την περίπτωση η μείωση της αγωγιμότητας πρέπει να αποδοθεί σε αλλαγές στις αποστάσεις μεταξύ των νανοσωματιδίων μια και αυτός ο μηχανισμός είναι ο κυρίαρχος σε ότι αφορά αλλαγές στην αγωγιμότητα [33]. Παράγοντες που επηρεάζουν την αγωγιμότητα είναι επίσης και τα σταθεροποιητικά συνδετήρια μόρια (στην δική μας περίπτωση το κιτρικό άλας) μεταξύ των νανοσωματιδίων. Υπάρχουν αναφορές σύμφωνα με τις οποίες το μήκος της αλυσίδας των συνδετικών αυτών μορίων καθώς και η ακαμψία τους σε μηχανικές τάσεις, μπορεί να επηρεάσει την αγωγιμότητα και την ευαισθησία ενός αισθητήρα αντίστοιχα [34]. Τέλος η επιλογή του πολυμερούς επηρεάζει άμεσα κυρίως την επιλεκτικότητα του αισθητήρα.

2.2.5 Απόκριση αισθητήρα ηλεκτρικής αντίστασης χαμηλής πυκνότητας νανοσωματιδίων, σε ατμούς χημικών ουσιών.

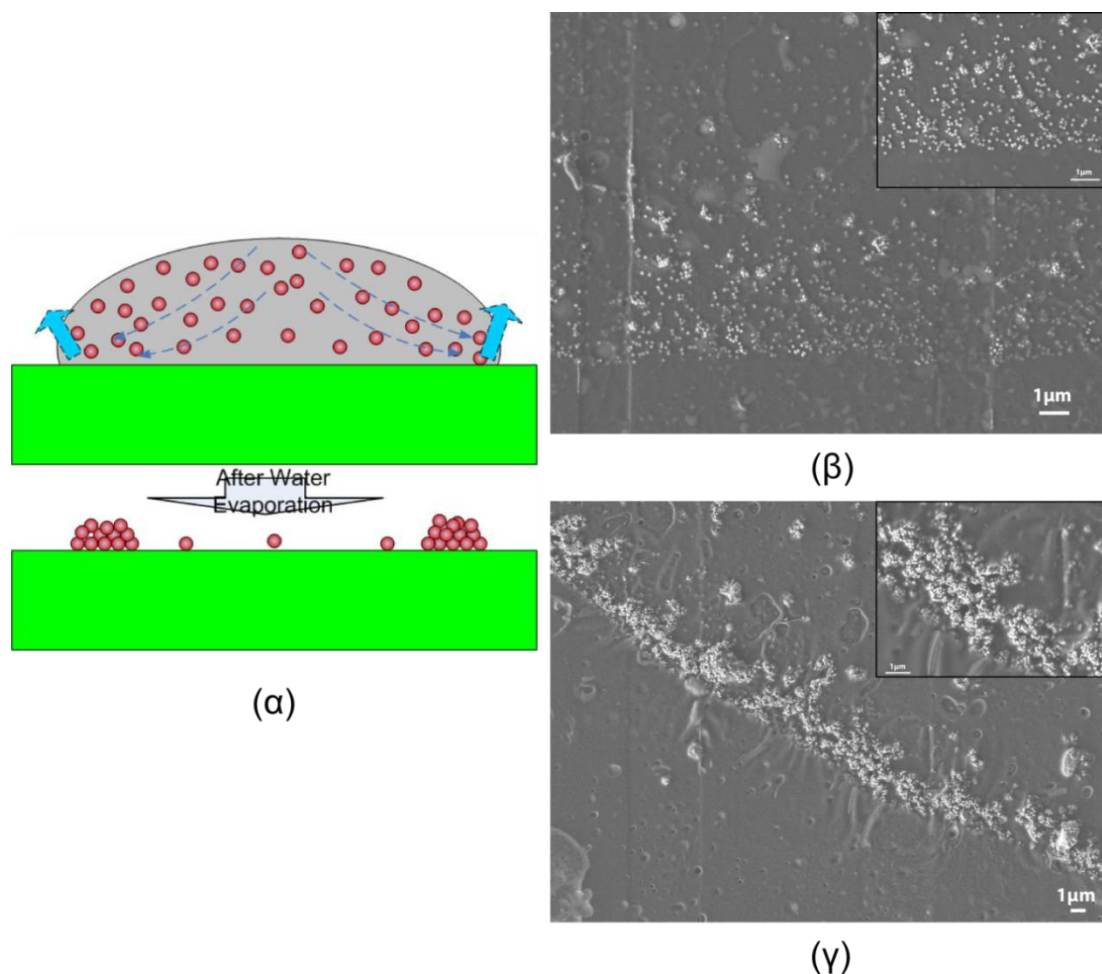
Επεκτείνοντας τα προηγούμενα αποτελέσματα κατασκευάστηκαν αισθητήρες νανοσωματιδίων χρυσού μέσω του εκτυπωτή ψεκασμού μελάνης με την μεθοδολογία που περιγράφηκε στις προηγούμενες παραγράφους (2.2.2-2.2.3) με την διαφοροποίηση πως χρησιμοποιήθηκαν νανοσωματίδια 5 και 100 nm σε διάμετρο και συνολικά 1000 σταγόνες εκτυπωμένου κολλοειδούς διαλύματος (στην περίπτωση των νανοσωματιδίων με διάμετρο 5 nm χρησιμοποιήθηκαν και αισθητήρες που παράχθηκαν με την εκτύπωση 3000 σταγόνων κολλοειδούς διαλύματος, όπως θα εξηγηθεί στην συνέχεια) . Στην εικόνα 6 εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας αποκαλύπτουν τις ασυνέχειες που δημιουργούνται κατά την εκτύπωση 500 σταγόνων κολλοειδούς διαλύματος νανοσωματιδίων και το συνεχές μικρο-νήμα νανοσωματιδίων που προκύπτει κατά την εκτύπωση 1000 σταγόνων διαλύματος.

Με τις αλλαγές στο μέγεθος των νανοσωματιδίων αλλά και στην επιφανειακή τους πυκνότητα/κατανομή, επιχειρήθηκε να εκτιμηθεί η επίδραση αυτών των παραγόντων στην απόκριση των χημικών αισθητήρων. Απώτερο στόχο αποτελεί το να αναπτυχθεί η κατάλληλη τεχνική μεθοδολογία για την κατασκευή αισθητήρων με διαφορετικές κλίμακες μέτρησης και ευαισθησίες ώστε να προκύψει μια ευέλικτη πλατφόρμα αισθητήρων που θα μπορούν να έχουν τα χαρακτηριστικά που κρίνονται επιθυμητά από την εφαρμογή στην οποία χρησιμοποιούνται.

2.2.5.1 Αισθητήρες αντίστασης υλοποιημένοι με νανοσωματίδια διαμέτρου 100 nm

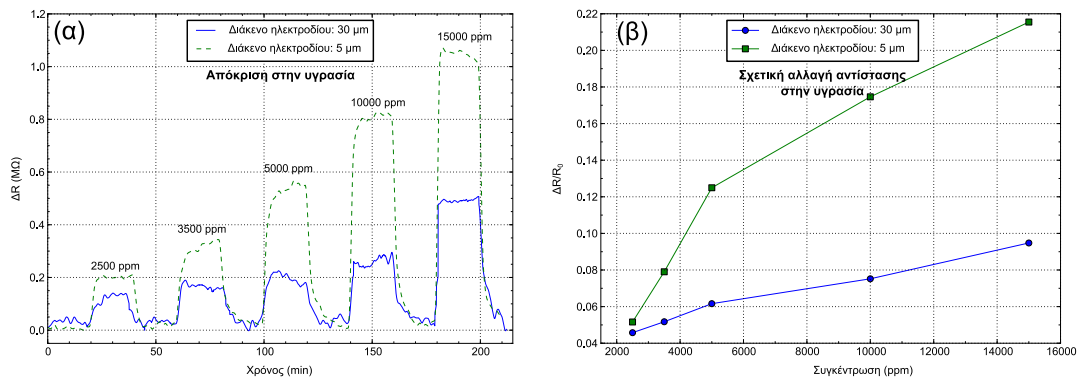
Στην εικόνα 7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της αλλαγής στην αντίσταση (ΔR) και της σχετικής αλλαγής στην αντίσταση ($\Delta R/R_0$) του αισθητήρα, παρουσία υγρασίας. Τα αποτελέσματα αφορούν αισθητήρες με απόσταση μεταξύ των δακτύλων των ηλεκτροδίων ίση με 5 μm και 30 μm με πειραματικά μετρούμενες αντιστάσεις περίπου ίσες με 2,5 M Ω και 4 M Ω αντίστοιχα. Οι αισθητήρες μέτρησαν συγκεντρώσεις υγρασίας από 2500 ppm έως 20000 ppm, ενώ παρουσιάζουν

χρόνους απόκρισης (σύμφωνα με τον ορισμό της παραγράφου 2.2.4) και επαναφοράς ίσους με 1.11 min (67 sec) και 4.5 min (270 sec) αντίστοιχα, στην περίπτωση της υγρασίας. Σε συμφωνία με τα αποτελέσματα και την ερμηνεία που



Εικόνα 6. (α) Σχηματική αναπαράσταση της αυτό-οργάνωσης των νανοσωματιδίων μετά την εξάτμιση του διαλύτη (β) & (γ) Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας για υβριδικούς αισθητήρες νανοσωματιδίων και PHEMA, εκτυπωμένων με 500 και 1000 σταγόνες νανοσωματιδίων αντίστοιχα.

δόθηκε στην παράγραφο 2.2.4. η αντίσταση του αισθητήρα αυξάνει παρουσία του αερίου είτε πρόκειται για υγρασία είτε για αιθανόλη. Η μέση απόσταση μεταξύ των νανοσωματιδίων συνεπώς μεταβάλλεται είτε λόγω της φυσικής απομάκρυνσης μεταξύ των νανοσωματιδίων εξαιτίας του στρες που επιφέρει η διόγκωση του πολυμερούς, είτε λόγω παραμόρφωσης του υποστρώματος (το οποίο κρίνεται λιγότερο πιθανό εξαιτίας των μικρών τάσεων που επιφέρει η διόγκωση του

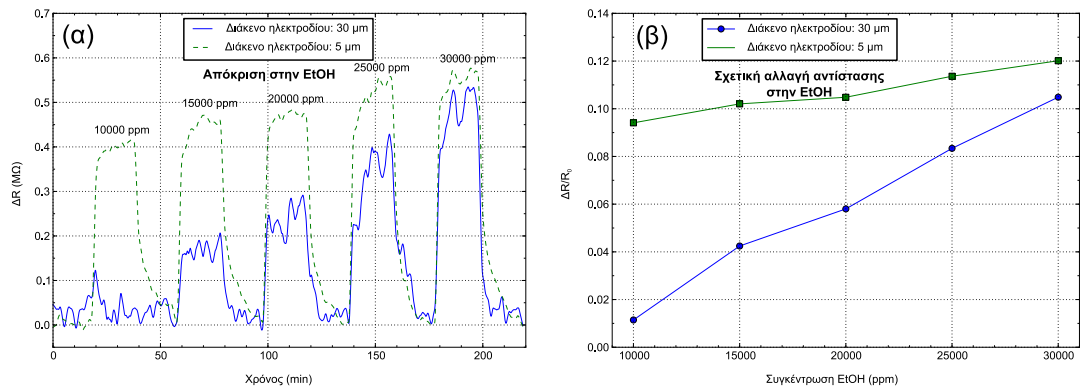


Εικόνα 7. (α) & (β) Δυναμική αλλαγή και σχετική αλλαγή αντίστασης του αισθητήρα σε ατμούς υγρασίας. Ο αισθητήρας είναι υλοποιημένος μέσω εκτύπωσης 1000 σταγόνων νανοσωματιδίων (100 nm) και 1000 σταγόνων πολυμερούς PHEMA.

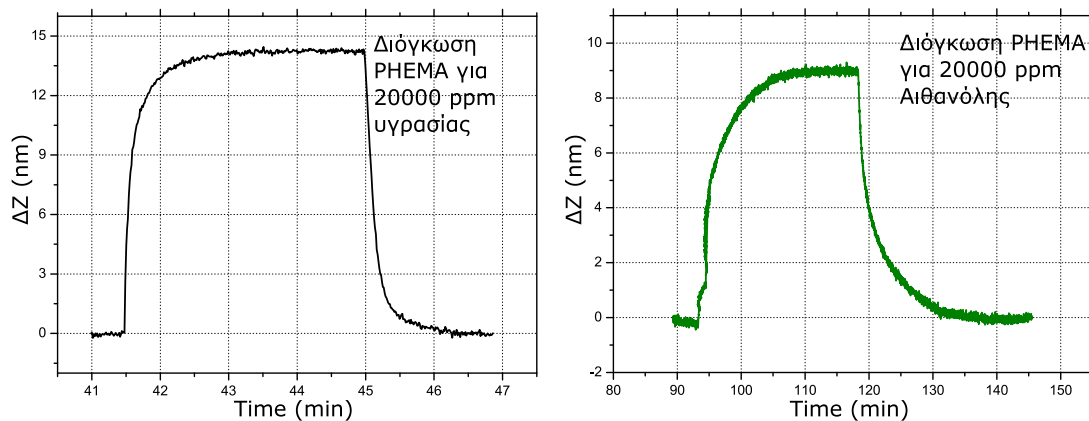
πολυμερούς στο υπόστρωμα πυριτίου. Η αύξηση επίσης της διηλεκτρικής σταθεράς του υβριδικού αισθητήρα πολυμερούς/νανοσωματιδίων είτε στην περίπτωση της αιθανόλης ($\epsilon=24.3$) είτε της υγρασίας ($\epsilon=80$) μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης λόγω της αύξησης του ϵ στην σχέση (2), ενώ από την ίδια σχέση η αύξηση της απόστασης μεταξύ των νανοσωματιδίων αυξάνει την ενέργεια ενεργοποίησης. Όπως και στην προηγούμενη παράγραφο η μικρότερη απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων (5 μm) δίνει και καλύτερη απόκριση αισθητήρα [35]. Οι αισθητήρες δίνουν καλή ευαισθησία σε χαμηλές συγκεντρώσεις, ενώ σε υψηλότερες συγκεντρώσεις ο αισθητήρας έρχεται σε κορεσμό. Ο κορεσμός του αισθητήρα σε υψηλότερες συγκεντρώσεις μπορεί να οφείλεται σε φαινόμενα ρόφησης στην επιφάνεια και στον όγκο του πολυμερούς [36]. Στην περίπτωση του αισθητήρα των 30 μm η ευαισθησία/απόκριση στην υγρασία είναι σχετικά μειωμένη αλλά παρατηρείται καλή γραμμικότητα σε όλη την κλίμακα μέτρησης συγκεντρώσεων.

Στην εικόνα 8 παρουσιάζονται αποτελέσματα απόκρισης των αισθητήρων παρουσία ατμών αιθανόλης. Οι αισθητήρες ανιχνεύουν συγκεντρώσεις αιθανόλης από 10000 ppm έως και 30000 ppm ενώ παρουσιάζουν χρόνους απόκρισης και επαναφοράς ίσους με 2 min (120 sec) και 8.4 min (504 sec) αντίστοιχα (σύμφωνα με τον ορισμό της παραγράφου 2.2.4). Όπως και στην περίπτωση της υγρασίας και στην αιθανόλη ηλεκτρόδια απόστασης 5 μm παρουσιάζουν καλύτερη απόκριση ενώ καλή γραμμικότητα παρατηρείται για όλο το εύρος της κλίμακας συγκεντρώσεων. Η

μειωμένη από την άλλη απόδοση του αισθητήρα στην περίπτωση της αιθανόλης μπορεί να αποδοθεί στην μειωμένη ικανότητα ρόφησης του PHEMA στην αιθανόλη σε σχέση με την υγρασία [18] κάτι το οποίο αποδείχτηκε και από τις μετρήσεις διόγκωσης φασματοσκοπία ανάκλασης λευκού φωτός (WLRS) του PHEMA όπως αυτές παρουσιάζονται στην εικόνα 9. Αυτό φάνηκε κατά την διάρκεια των πειραμάτων και από την μη ξεκάθαρη ανίχνευση συγκεντρώσεων αιθανόλης κάτω από την συγκέντρωση των 10000 ppm.



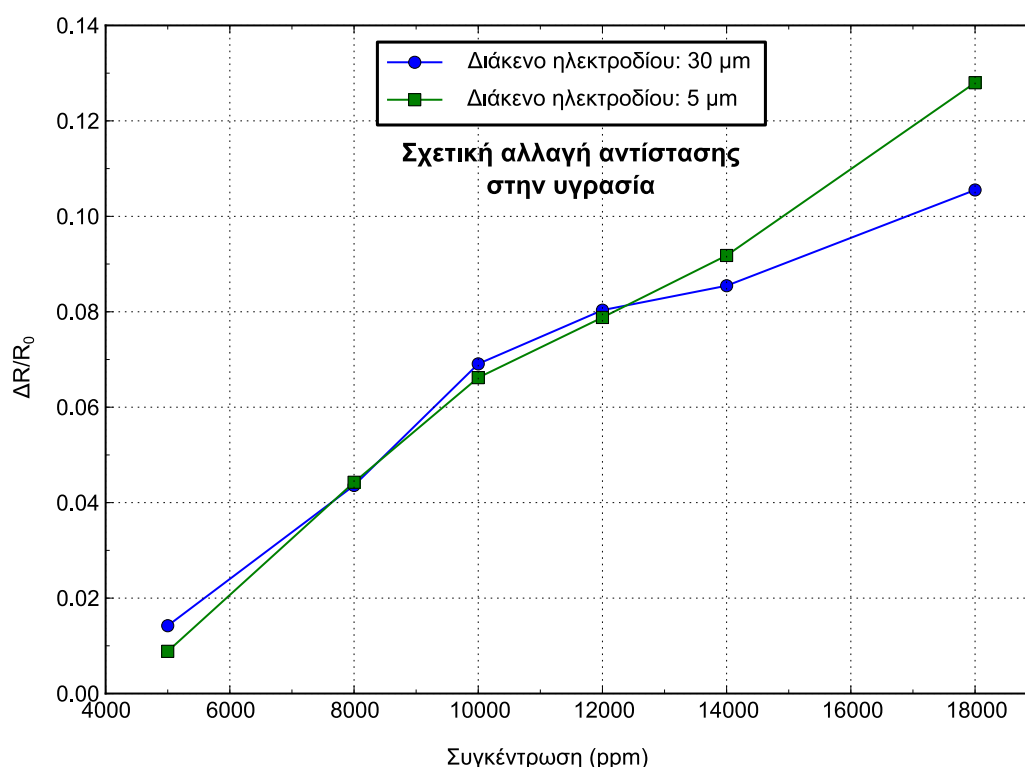
Εικόνα 8. (α) & (β) Δυναμική αλλαγή και σχετική αλλαγή αντίστασης του αισθητήρα σε ατμούς αιθανόλης. Ο αισθητήρας είναι υλοποιημένος μέσω εκτύπωσης 1000 σταγόνων νανοσωματιδίων (100 nm) και 1000 σταγόνων πολυμερούς PHEMA.



Εικόνα 9. Μέτρηση της διόγκωσης του PHEMA μέσω φασματοσκοπίας ανάκλασης λευκού φωτός παρουσία υγρασίας και αιθανόλης.

2.2.5.2 Αισθητήρες αντίστασης υλοποιημένοι με νανοσωματίδια διαμέτρου 5 nm

Κρατώντας όλες τις πειραματικές παραμέτρους κατασκευής των αισθητήρων σταθερές, το μέγεθος των νανοσωματιδίων αλλάχτηκε από 100 nm σε 5 nm. Αλλάζοντας από νανοσωματίδια μεγέθους 100 nm σε αυτά των 5 nm και εκτυπώνοντας 1000 σταγόνες κolloειδούς διαλύματος διαπιστώθηκε πως η αρχική αντίσταση των διατάξεων αυξήθηκε, όπως και ήταν αναμενόμενο άλλωστε λόγω του μειωμένου μεγέθους των νανοσωματιδίων. Η υλοποίηση διατάξεων με νανοσωματίδια 5 nm κατέστη αδύνατη εξαιτίας των πολύ υψηλών αντιστάσεων που ξεπερνούσαν τις δυνατότητες μέτρησης του HP 34401A (> 200 MΩ).



Εικόνα 9. Σχετική αλλαγή αντίστασης αισθητήρα παρουσία ατμών υγρασίας. Ο αισθητήρας είναι υλοποιημένος μέσω εκτύπωσης 3000 σταγόνων νανοσωματιδίων (5 nm) και 1000 σταγόνων πολυμερούς PHEMA.

Αυξήθηκε συνεπώς σταδιακά η πυκνότητα των νανοσωματιδίων σε μια προσπάθεια να παραχθούν διατάξεις με αυξημένη αγωγιμότητα. Τελικά εκτυπώθηκαν συνολικά

3000 σταγόνες κολλοειδούς διαλύματος νανοσωματιδίων 5 nm. Όπως φαίνεται στην εικόνα 9 στην περίπτωση των πυκνότερων και με σημαντικά μειωμένη αρχική αντίσταση (9 MΩ και 4 MΩ για ηλεκτρόδια 30 και 5 μm αντίστοιχα) φιλμ νανοσωματιδίων των 5 nm, παρατηρείται ξεκάθαρα απόκριση των αισθητήρων παρουσία ατμών υγρασίας σε συγκεντρώσεις από 5000 ppm έως και 20000 ppm. Οι χρόνοι απόκρισης και επαναφοράς των αισθητήρων είναι 1.6 min (97 sec) και 5.1 min (304 sec) αντίστοιχα (σύμφωνα με τον ορισμό της παραγράφου 2.2.4). Μια και η δυναμική απόκριση του αισθητήρα ως προς τον χρόνο είναι παρόμοια με αυτή που καταγράφηκε στην περίπτωση των νανοσωματιδίων των 100 nm (όπως αυτή καταγράφεται στην εικόνα 7(α)) σε αυτή την περίπτωση δίνεται κατευθείαν η κανονικοποιημένη απόκριση του αισθητήρα μέσω της σχετικής αλλαγής της αντίστασης του ($\Delta R/R_0$).

Όπως έχει ήδη συζητηθεί αναλυτικά στην βιβλιογραφία όσο περισσότερο οι ατμοί του προς ανίχνευση αερίου απορροφούνται από το πολυμερές, καταλαμβάνοντας χώρο μεταξύ των νανοσωματιδίων, τόσο περισσότερο μειώνεται το φαινόμενο της ανίχνευσής του μέσω αλλαγών στην αντίσταση [5,37].

2.2.6 Παρατηρήσεις

Αναπόφευκτη είναι η σύγκριση ανάμεσα στην απόδοση των διαφορετικών αισθητήρων που αξιολογήθηκαν στις προηγούμενες παραγράφους. Το στρώμα του πολυμερούς PHEMA ήταν πανομοιότυπο σε όλες τις παραπάνω διατάξεις ώστε να αξιολογηθεί η επίδραση του συνολικού αριθμού εναποτιθέμενων σταγόνων κολλοειδούς διαλύματος νανοσωματιδίων, το μέγεθος των νανοσωματιδίων και η απόσταση μεταξύ των δακτύλων των ηλεκτροδίων στην απόδοση του αισθητήρα.

Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα της παραγράφου 2.2. ο αριθμός των εναποτιθέμενων/ εκτυπωμένων σταγόνων και άρα η επιφανειακή πυκνότητα των νανοσωματιδίων, αυξομειώνουν την αγωγιμότητα των παραγόμενων αισθητήρων αλλά και την απόδοση τους ως χημικοί αισθητήρες αντίστασης. Από τα πειράματα προκύπτει πως λιγότερο αγωγιμοί αισθητήρες παρουσιάζουν αυξημένη απόδοση.

Αυτό είναι ένα φαινόμενο που παρουσιάζεται και στο επόμενο σκέλος πειραμάτων όπου το στρώμα των νανοσωματιδίων παρασκευάζεται μέσω συστήματος εναπόθεσης λεπτών υμενίων ιοντοβολής (sputtering). Οι ρίζες αυτού του φαινομένου θα εξηγηθούν πιο διεξοδικά στο αντίστοιχο κεφάλαιο όπου και η επιφανειακή κατανομή μπορεί να εκτιμηθεί με μεγαλύτερη αξιοπιστία (λόγω απουσίας του coffee ring effect) αλλά στον πυρήνα αυτού του φαινομένου βρίσκεται το γεγονός πως λιγότερο αγωγίμοι αισθητήρες είναι πιο ευαίσθητοι σε αυξομειώσεις των ενδο-αποστάσεων των νανοσωματιδίων λόγω λιγότερων αγωγίμων μονοπατιών διαμέσου του φιλμ.

Το μέγεθος των νανοσωματιδίων φαίνεται επίσης να επηρεάζει την απόδοση των αισθητήρων. Αισθητήρες με νανοσωματίδια 5 nm υστερούν σε όλη την γκάμα συγκεντρώσεων αερίων σε σχέση με αυτά των 100 nm (σχεδόν διπλάσια σχετική μεταβολή της αντίστασης για τον καλύτερο σε απόδοση αισθητήρα με νανοσωματίδια των 100 nm). Δυστυχώς όμως λόγω του γεγονότος πως αναφερόμαστε σε διαφορετικές επιφανειακές συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα για την επίδραση του μεγέθους των νανοσωματιδίων στην απόδοση του αισθητήρα. Παρόλα αυτά μια και η διόγκωση του πολυμερικού στρώματος επιφέρει ένα στρες στο υποκείμενο νανοσωματιδιακό φιλμ αυξάνοντας κατά μέσο όρο την απόσταση μεταξύ τους, ο αισθητήρας προσομοιάζει αισθητήρα παραμόρφωσης υπό εφελκυστική τάση. Σε αυτή την περίπτωση υπάρχει σαφής σύνδεση ανάμεσα στην απόκριση του αισθητήρα και στο μέγεθος του νανοσωματιδίου με αισθητήρες με νανοσωματίδια μεγαλύτερης διαμέτρου να υπερτερούν σε σχετικές μεταβολές της αντίστασής τους ($\Delta R/R_0$) [38]. Αντίστοιχα βελτιωμένα αποτελέσματα στην απόκριση των αισθητήρων αναμένονται στην περίπτωση που αυτοί υλοποιούνται μέσω συσσωματωμάτων νανοσωματιδίων αντί μεμονωμένων ή διακριτών νανοσωματιδίων [39].

Τέλος οι ενδο-αποστάσεις των ηλεκτροδίων φαίνεται να επηρεάζουν την απόδοση, με το μικρότερο διάκενο (5 μm) να εμφανίζει και μεγαλύτερες σχετικές αλλαγές στην απόκριση.

2.3 αισθητήρες χωρητικότητας

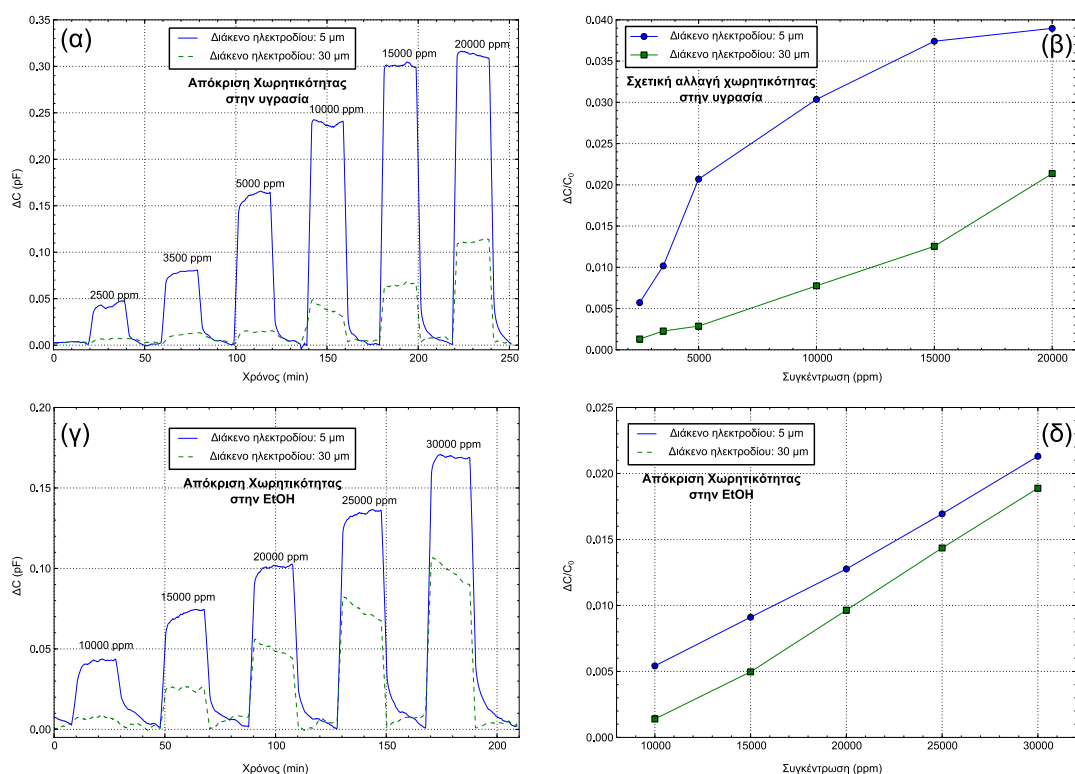
Χωρίς κάποια τροποποίηση των παραπάνω αισθητήριων διατάξεων οι αισθητήρες τόσο των 100 nm (μέσω εκτύπωσης 1000 σταγόνων κολλοειδούς διαλύματος) όσο και των 5 nm (εκτύπωση 1000 ή 3000 σταγόνων) δοκιμάστηκαν ως αισθητήρες χωρητικότητας. Στην βιβλιογραφία υπάρχουν ήδη αναφορές στις οποίες η χρήση πολυμερικών υμενίων ως αισθητήρες χωρητικότητας έχει δοκιμαστεί επιτυχώς είτε για πολυμερή χωρίς καμία προσθήκη [17] ή με προσθήκη τιτανιούχου βαρίου [11].

Οι μετρήσεις αίσθησης χημικών αερίων έγιναν σε συχνότητα 1 MHz (η συχνότητα κρίθηκε κατάλληλη μετά από σαρώσεις της μετρούμενης χωρητικότητας σε διάφορες συχνότητες παρουσία 15000 ppm υγρασίας ώστε να εκτιμηθεί σε ποια συχνότητα σάρωσης οι μεταβολές της χωρητικότητας “παρακολουθούνται” καλύτερα) και πόλωση 1 V μέσω του μετρητή χωρητικότητας HP 4284A.

Ο μηχανισμός ανίχνευσης χημικών αερίων (καθώς και η συνεπαγόμενη αλλαγή στην χωρητικότητα) μπορούν επίσης να αποδοθούν στην απορρόφηση εκ μέρους του πολυμερούς PHEMA ατμών αιθανόλης και υγρασίας και στην αλλαγή της διηλεκτρικής σταθεράς του αισθητήρα ($\delta\epsilon$). Η διόγκωση (δh) επίσης του πολυμερούς συμβάλει επίσης στην αλλαγή της χωρητικότητας σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση [10]:

$$\Delta C = \delta h \frac{\partial C}{\partial h}(h, \epsilon) + \delta \epsilon \frac{\partial C}{\partial \epsilon}(h, \epsilon)$$

2.3.1 Αισθητήρες χωρητικότητας υλοποιημένοι με νανοσωματίδια διαμέτρου 100 nm



Εικόνα 10. (α) & (β) Δυναμική αλλαγή και σχετική αλλαγή χωρητικότητας του αισθητήρα σε ατμούς υγρασίας. (γ) και (δ) Δυναμική αλλαγή και σχετική αλλαγή χωρητικότητας του αισθητήρα σε ατμούς αιθανόλης. Ο αισθητήρας είναι υλοποιημένος μέσω εκτύπωσης 1000 σταγόνων νανοσωματιδίων (100 nm) και 1000 σταγόνων πολυμερούς PHEMA

Η αύξηση στην διηλεκτρική σταθερά (ϵ) που επιβάλλει η προσρόφηση υδρατμών και η διόγκωση του πολυμερούς (ενσωμάτωση περισσότερων δυναμικών γραμμών εντος του πολυμερούς) καταλήγει στην αύξηση της χωρητικότητας, όπως φαίνεται και στην εικόνα 10 για την περίπτωση αισθητήρα υλοποιημένου μέσω εκτύπωσης 1000 σταγόνων κολλοειδούς διαλύματος νανοσωματιδίων και 1000 σταγόνων πολυμερούς (σχετική διηλεκτρική σταθερά του PHEMA: $\epsilon_{\text{PHEMA}} = 4,5$). Αισθητήρες με απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων ίση με 5 μm παρουσιάζουν μεγαλύτερη αρχική χωρητικότητα C_0 ($C_{0_5\mu\text{m}} = 7.5 \text{ pF}$ και $C_{0_30\mu\text{m}} = 5 \text{ pF}$) σε σχέση με αισθητήρες των 30 μm και καλύτερη απόκριση ($\Delta C/C_0$). Στην περίπτωση της υγρασίας οι αισθητήρες μετρούν συγκεντρώσεις από 2500 ppm έως και 20000 ppm με χρόνους απόκρισης

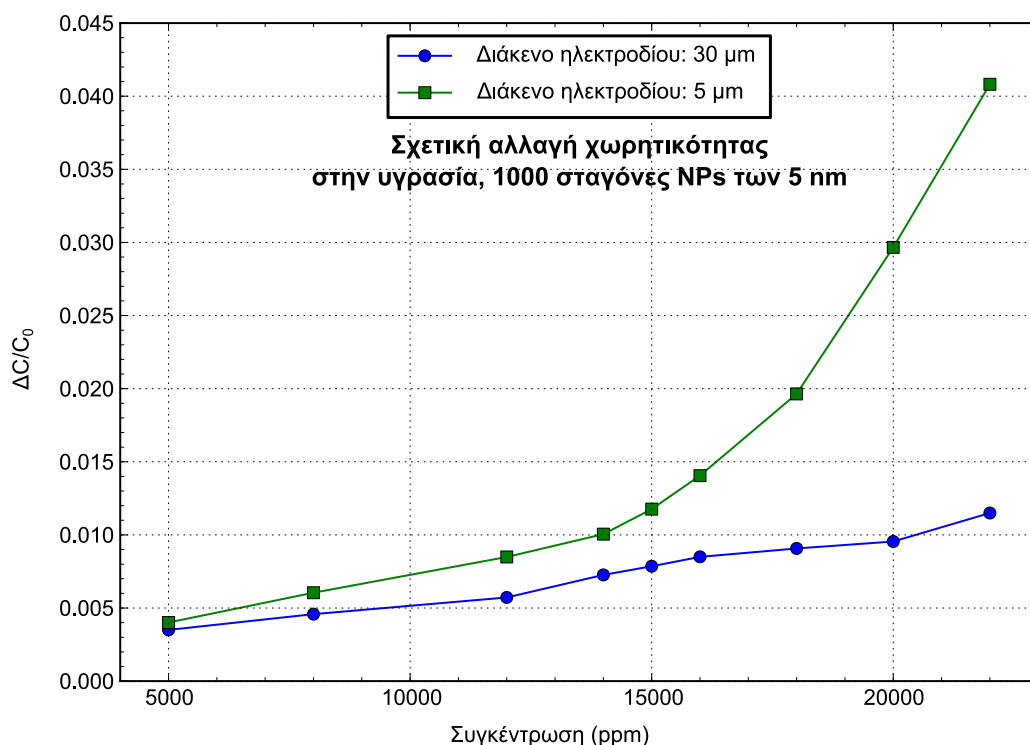
και επαναφοράς ίσους με 1.5 min (90 sec) και 5 min (300 sec) αντίστοιχα (σύμφωνα με τον ορισμό της παραγράφου 2.2.4). Για την αιθανόλη οι αισθητήρες μετρούν συγκεντρώσεις από 1000 ppm έως και 30000 ppm με χρόνους απόκρισης και επαναφοράς ίσους με 2,12 min (127 sec) και 8 min (480 sec) αντίστοιχα. Καλή απόκριση παρατηρείται για χαμηλές συγκεντρώσεις ενώ στις υψηλότερες συγκεντρώσεις ο αισθητήρας παρεκκλίνει από την γραμμική του συμπεριφορά δείχνοντας σημάδια κορεσμού. Αισθητήρες με ενδο-απόσταση ηλεκτροδίων ίση με 30 μm παρουσιάζουν μεν μικρότερη απόκριση αλλά μια γραμμική συμπεριφορά για όλο το εύρος των μετρούμενων συγκεντρώσεων.

Όπως και στην περίπτωση των αισθητήρων αντίστασης έτσι και εδώ η απόκριση των αισθητήρων παρουσία ατμών αιθανόλης είναι σημαντικά μειωμένη σε σχέση με αυτή για την υγρασία. Αναλογιζόμενος κανείς τον μηχανισμό αλλαγής της χωρητικότητας του αισθητήρα αντιλαμβάνεται πως η σημαντικά μειωμένη διηλεκτρική σταθερά της αιθανόλης ($\epsilon=24.3$) σε σχέση με την υγρασία ($\epsilon=80$) αλλά και η μειωμένη ρόφηση του PHEMA στην περίπτωση της αιθανόλης, συνηγορούν σε μειωμένη απόδοση του αισθητήρα.

2.3.2 Αισθητήρες χωρητικότητας υλοποιημένοι με νανοσωματίδια διαμέτρου 5 nm

Σε αντίθεση με την αδυναμία καταγραφής της συμπεριφοράς των αισθητήρων που είχαν υλοποιηθεί μέσω 1000 εκτυπωμένων σταγόνων κολλοειδούς διαλύματος νανοσωματιδίων ως αισθητήρες αντίστασης, υπήρξε δυνατότητα καταγραφής της αλλαγής της χωρητικότητάς τους παρουσία υγρασίας όπως φαίνεται στην εικόνα 11. Στην εικόνα αυτή πάλι παρουσιάζεται μόνο η σχετική αλλαγή της χωρητικότητας λόγω της παρόμοιας δυναμικής απόκρισης με τους αισθητήρες των 100 nm, σύμφωνα με την εικόνα 10(α). Παρατηρείται απόκριση των αισθητήρων παρουσία ατμών υγρασίας σε συγκεντρώσεις από 5000 ppm έως και 22000 ppm. Οι χρόνοι απόκρισης και επαναφοράς των αισθητήρων είναι περίπου 1.9 min (112 sec) και 3.4 min (202 sec) αντίστοιχα (σύμφωνα με τον ορισμό της παραγράφου 2.2.4). Το γεγονός πως το στρώμα των νανοσωματιδίων ήταν λιγότερο πυκνό και παρουσίαζε

μικρότερη αγωγιμότητα, λειτούργησε ευνοϊκά σε αυτή την περίπτωση μια και έδωσε στις διατάξεις μεγαλύτερη αρχική χωρητικότητα (C_0) στην περίπτωση των ηλεκτροδίων των 5 μm , συγκρινόμενη με αυτήν που προέκυψε για τους

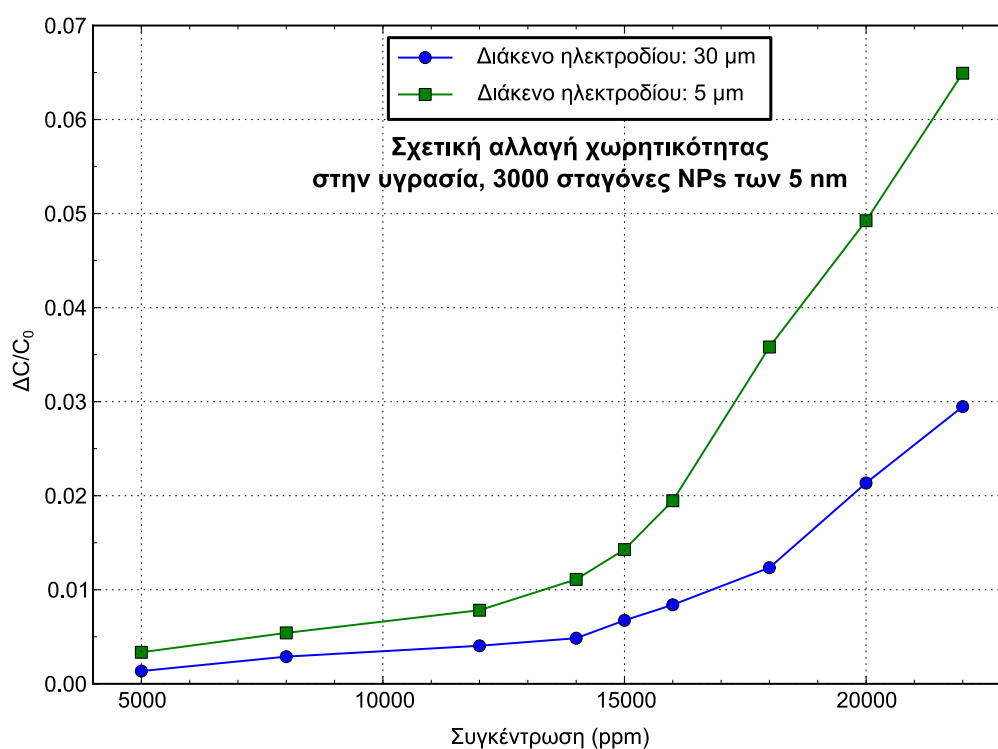


Εικόνα 11. Σχετική αλλαγή χωρητικότητας αισθητήρα παρουσία ατμών υγρασίας. Ο αισθητήρας είναι υλοποιημένος μέσω εκτύπωσης 1000 σταγόνων νανοσωματιδίων (5 nm) και 1000 σταγόνων πολυμερούς PHEMA.

αισθητήρες των 3000 σταγόνων κολλοειδούς διαλύματος νανοσωματιδίων ($C_{0_5\mu\text{m}}=10$ pF και $C_{0_30\mu\text{m}}=7$ pF για 1000 σταγόνες κολλοειδούς διαλύματος αντίστοιχα).

Αυξάνοντας την πυκνότητα του στρώματος των νανοσωματιδίων μέσω της εκτύπωσης 3000 σταγόνων, όπως αναμένεται, η αρχική χωρητικότητα μειώνεται ελαφρώς ($C_{0_5\mu\text{m}}= 8.4$ pF και $C_{0_30\mu\text{m}}= 5$ pF) με την προσθήκη ενός ακόμα πιο αγωγίμου στρώματος νανοσωματιδίων. Στην εικόνα 12 φαίνεται άμεσα πως οι αισθητήρες ανιχνεύουν συγκεντρώσεις υγρασίας από 5000 ppm έως 22000 ppm ενώ οι χρόνοι απόκρισης και επαναφοράς των αισθητήρων είναι 2 min (120 sec) και

3.2 min (194 sec) αντίστοιχα. Όπως φαίνεται από τις εικόνες 11 και 12 οι αισθητήρες που έχουν παραχθεί με 1000 και 3000 αντίστοιχα σταγόνες νανοσωματιδίων έχουν παρόμοια απόδοση μέχρι και την συγκέντρωση των 15000 ppm υγρασίας περίπου. Από εκεί και μετά ο αισθητήρας των 5 μm και των 3000 σταγόνων φαίνεται να υπερτερεί στην σχετική μεταβολή της χωρητικότητας του σε σχέση με τον αισθητήρα των 1000 σταγόνων (παρουσιάζοντας βελτιωμένη απόκριση κατά 35% περίπου για την συγκέντρωση των 20000 ppm υγρασίας).



Εικόνα 12. Σχετική αλλαγή χωρητικότητας αισθητήρα παρουσία ατμών υγρασίας. Ο αισθητήρας είναι υλοποιημένος μέσω εκτύπωσης 3000 σταγόνων νανοσωματιδίων (5 nm) και 1000 σταγόνων πολυμερούς PHEMA.

2.3.3 Παρατηρήσεις

Αξίζει να παρατηρήσει κανείς πως οι αισθητήρες των 5 nm υπερτερούν σε σχέση με τους αντίστοιχους των 100 nm για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 18000 ppm. Η αυξημένη χωρητικότητα λόγω του λιγότερου αγώγιμου στρώματος νανοσωματιδίων φαίνεται να ενισχύει την χωρητική απόκριση των αισθητήρων σε ατμούς χημικών

αερίων. Υπολείπονται όσον αφορά την γραμμικότητα της απόκρισής τους, σε συγκεντρώσεις υγρασίας μεγαλύτερες των 15000 ppm, αλλά παρουσιάζουν σημαντικά αυξημένη διακριτική ικανότητα. Ενδεικτικά αναφέρουμε πως στη μεταβολή από 15000 ppm σε 16000 ppm έχουμε μια μεταβολή της τάξης των 0.05pF, η οποία είναι σημαντικά μεγαλύτερη από ότι για τους αισθητήρες νανοσωματιδίων 100nm όπου αντίστοιχη μεταβολή απαιτεί μετάβαση από τα 15000 ppm στα 20000 ppm υδρατμών.

Αξίζει τέλος να σημειωθεί πως το στρώμα των νανοσωματιδίων φαίνεται να επηρέασε τόσο την αρχική χωρητικότητα των αισθητήρων όσο και την χωρητική απόκρισή τους σε ατμούς αερίων, σε σχέση με αισθητήρες αποτελούμενους μόνο από ένα στρώμα πολυμερούς (όπως έχουν περιγραφεί αναλυτικά μέχρι τώρα στην βιβλιογραφία). Να σημειωθεί πως αισθητήρες υλοποιημένοι μόνο με 1000 σταγόνες πολυμερούς PHEMA παρουσίασαν χωρητικότητες της τάξης των 18-20 pF για ηλεκτρόδια 5 μm και χωρητικότητες της τάξης των 5 pF για ηλεκτρόδια 30 μm (πολύ κοντά στις παρατηρούμενες χωρητικότητες για αισθητήρες με ηλεκτρόδια 30 μm και νανοσωματίδια τόσο 100 nm όσο και 5 nm) [40]. Αισθητήρες υλοποιημένοι με νανοσωματίδια διαμέτρου 100 nm με ηλεκτρόδια 5μm υπολείπονταν συστηματικά κατά 20% περίπου στην χωρητική τους απόκριση σε σχέση με τους αισθητήρες του πολυμερούς [40], ενώ αισθητήρες με νανοσωματίδια διαμέτρου 5 nm φαίνεται να προσεγγίζουν την απόκριση των αισθητήρων του καθαρού πολυμερούς σε υψηλές συγκεντρώσεις (ιδιαίτερα ο αισθητήρας των 3000 σταγόνων νανοσωματιδίων 5 nm σε συγκεντρώσεις πάνω από 10000 ppm). Φαίνεται πως όσο η χωρητικότητα των διατάξεων αυξάνεται, προσεγγίζοντας αυτή του καθαρού πολυμερούς, τόσο η απόδοση των αισθητήρων βελτιώνεται. Η μειωμένη χωρητικότητα όλων των αισθητήρων νανοσωματιδίων σε σχέση με αυτούς του καθαρού πολυμερούς σαφώς αποδίδεται στην ύπαρξη ενός αγώγιμου στρώματος νανοσωματιδίων και στις αντίστοιχες διαρροές φορτίου που αυτό επιβάλλει. Αξίζει επίσης να σημειωθεί πως με την μέση απόσταση μεταξύ των νανοσωματιδίων να αυξάνεται κατά την απορρόφηση αερίων, η μέση χωρητικότητα μεταξύ νανοσωματιδίων πρέπει να μειώνεται. Αυτό το φαινόμενο υστερεί μπροστά στην

συνολική αύξηση της χωρητικότητας του αισθητήρα λόγω της αύξησης της διηλεκτρικής του σταθεράς.

Τέλος Συγκριτικά με τις μετρήσεις αντίστασης που παρουσιάστηκαν στην παράγραφο 2.2 είναι εύκολο να δούμε ότι οι σχετικές μεταβολές στην περίπτωση της αντίστασης είναι σημαντικά μεγαλύτερες, ακόμα και μία τάξη μεγέθους, σε σχέση με τα αποτελέσματα των μετρήσεων αισθητήρων χωρητικότητας. Αυτό μαρτυρά την αρνητική επίδραση των νανοσωματιδίων στην χημειο-χωρητική απόδοση των αισθητήρων.

2.4 Γενικά συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό μελετήθηκε η δυνατότητα κατασκευής πρωτίστως χημικών αισθητήρων αντίστασης αλλά και χωρητικότητας μέσω μιας διαδικασίας εκτύπωσης δύο βημάτων (με χρήση του εκτυπωτή ink-jet): εναπόθεση νανοσωματιδίων και επιπρόσθετη εναπόθεση πολυμερούς PHEMA. Για έναν ικανό αριθμό εκτυπωμένων σταγόνων οι παραγόμενες διατάξεις παρουσιάζουν αγωγή συμπεριφορά μέσω ενός αγωγίμου μικρο-νήματος που σχηματίζεται στην περιφέρεια της εκτυπωμένης σταγόνας των νανοσωματιδίων. Η συγκεκριμένη κατασκευαστική μέθοδος συνιστά μια γρήγορη, απλή και αποδοτική διαδικασία στην οποία φαινομενικά μειονεκτήματα (ύπαρξη του coffee ring effect) μετατρέπονται σε πλεονεκτήματα (αγωγή μικρο-νήμα νανοσωματιδίων). Στην εικόνα 13 παρουσιάζονται σε κοινά διαγράμματα οι ποσοστιαίες μεταβολές στην απόκριση όλων των αισθητήρων αντίστασης (13(α)) και χωρητικότητας (13(β)), όπως παρουσιάστηκαν στο συγκεκριμένο κεφάλαιο. Στους πίνακες 1-4 δίνονται τα συγκεντρωτικά χαρακτηριστικά και αποτελέσματα αίσθησης αερίων για τους αισθητήρες αντίστασης και χωρητικότητας αντίστοιχα.

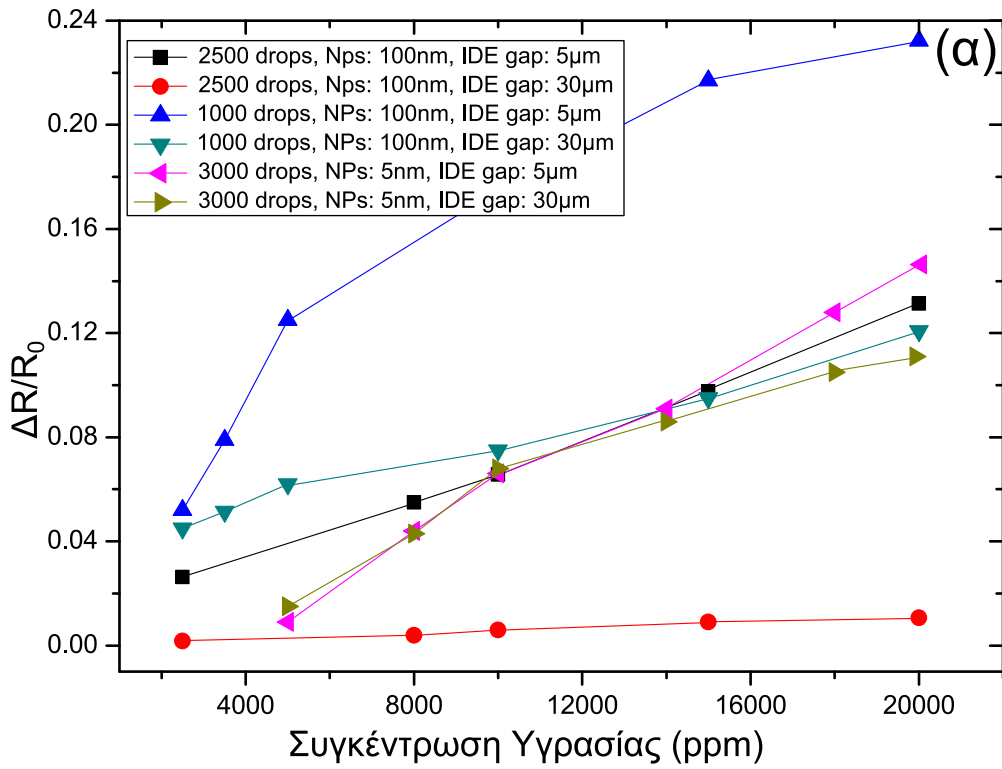
Συμπερασματικά:

- Αξιολογήθηκε η επίδραση της επιφανειακής πυκνότητας των νανοσωματιδίων στην απόδοση του αισθητήρα.

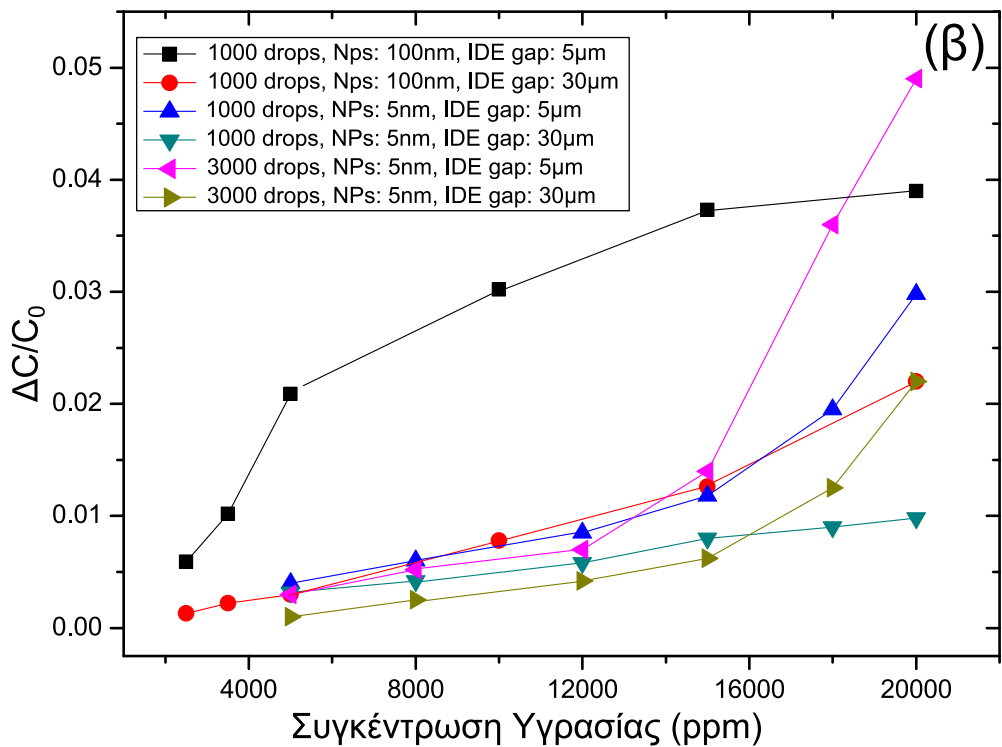
- Μελετήθηκαν και βελτιστοποιήθηκαν οι πειραματικές παράμετροι εκτύπωσης του κολλοειδούς διαλύματος των νανοσωματιδίων αλλά και του πολυμερούς.
- Μελετήθηκε η επίδραση της χημικής τροποποίησης των υποστρωμάτων στην ποιότητα του παραγόμενου υμενίου των νανοσωματιδίων.
- Αξιολογήθηκε η επίδραση διαφορετικών διάκενων ενδο-διαπλεκόμενων ηλεκτροδίων και της επιφανειακής πυκνότητας των νανοσωματιδίων στην απόδοση των αισθητήρων.
- Επιχειρήθηκε η αξιολόγηση της επίδρασης του μεγέθους των νανοσωματιδίων στην συμπεριφορά του αισθητήρα. Η συγκεκριμένη τεχνική εναπόθεσης αποδείχτηκε ελλιπής ως προς την αξιολόγηση αισθητήρων αντίστασης με νανοσωματίδια διαμέτρου 5 nm με ανάλογη επιφανειακή πυκνότητα με τους αισθητήρες νανοσωματιδίων 100 nm. Ωστόσο σύμφωνα και με την βιβλιογραφία παρατηρείται πως η απόδοση του αισθητήρα μειώνεται με μειούμενο μέγεθος σωματιδίου.
- Τροποποίηση των σχεδιαστικών παραμέτρων κατασκευής (πυκνότητα νανοσωματιδίων, μέγεθος νανοσωματιδίων, διάκενο ηλεκτροδίων) οδηγεί σε αισθητήρες διαφορετικής απόκρισης, δίνοντας στον κατασκευαστή την δυνατότητα να κατασκευάζει αισθητήρες "κατά περίπτωση".
- Σαν πρώτη προσέγγιση κατασκευάστηκαν αισθητήρες ικανοί να ανιχνεύσουν Υγρασία και αιθανόλη σε ένα εύρος συγκεντρώσεων από 2500 ppm έως και 20000 ppm. Ειδικά στην περίπτωση της αιθανόλης το κατώτατο όριο ανίχνευσης το οποίο ανιχνεύτηκε στην παράγραφο 2.2.4. (2500 ppm) υπερτερεί από αντίστοιχα στην

βιβλιογραφία (E. Chow et al. [23] Ανίχνευση 3000 ppm αιθανόλης μέσω αλλαγής στην εμπέδηση του αισθητήρα Z το οποίο συνιστά ποιο σύνθετη τεχνική ανίχνευσης).

- Θα μπορούσε να χαρακτηριστεί σαν μειονέκτημα η αδυναμία να καλύπτεται από όλους τους αισθητήρες αντίστασης το ίδιο εύρος μέτρησης συγκεντρώσεως όπως έγινε φανερό στην περίπτωση της αιθανόλης. Ο αισθητήρας που υλοποιήθηκε μέσω 2500 σταγόνων νανοσωματιδίων 100 nm (παρ. 2.2.4.) παρότι υστερεί σε σχέση με τους λιγότερο αγώγιμους αισθητήρες των επόμενων παραγράφων, μετράει συγκεντρώσεις αιθανόλης μέχρι και 2500 ppm. Επίσης το γεγονός πως η πειραματική διαδικασία που είναι υπεύθυνη για τον σχηματισμό του αγώγιμου μικρο-νήματος δεν αποτελεί μια αυστηρώς ελεγχόμενη και επαναλαμβανόμενη διαδικασία, εισάγει έναν παράγοντα σχετικής αστάθειας στην αναπαραγωγή των αισθητήρων. Παρά το γεγονός ότι ο εκτυπωτής ink-jet συνιστά μια τεχνική εναπόθεσης με υψηλή επαναληψιμότητα αναμένεται πως περισσότερη ομοιογένεια του υμενίου των νανοσωματιδίων θα βελτιώσει υπάρχουσες αδυναμίες και χαρακτηριστικά των αισθητήρων. Οι παρατηρήσεις αυτές οδήγησαν και στην εναλλακτική μέθοδο κατασκευής των αισθητήρων που υιοθετήθηκε στο επόμενο κεφάλαιο.



Εικόνα 13. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ποσοστιαίας μεταβολής της αντίστασης (α) και της χωρητικότητας (β) των διαφορετικών αισθητήρων όπως παρουσιάστηκαν στο παρόν κεφάλαιο. Επιλέχθηκε η παρουσίαση της απόκρισης των αισθητήρων για την περίπτωση της υγρασίας



Αισθητήρας	Ink-jet drops	Διάκενο IDE (μm)	Αντίσταση (ΜΩ)	NP size (nm)
#1	2500	5	0.9	100
#2	2500	30	2	100
#3	1000	5	2.5	100
#4	1000	30	4	100
#5	3000	5	4	5
#6	3000	30	9	5

Πίνακας 1. Κατασκευαστικά χαρακτηριστικά αισθητήρων αντίστασης.

Αισθητήρας	t Απόκρισης(sec)		t επαναφοράς(sec)		Range συγκεντρώσεων	
	H ₂ O	EtOH	H ₂ O	EtOH	H ₂ O (kppm)	EtOH (ppm)
#1	156	180	498	540	2.5-20	2.5-20
#2	>>	>>	>>	>>	>>	>>
#3	67	120	270	504	2.5-20	10-30
#4	>>	>>	>>	>>	>>	>>
#5	97	x	304	x	5-20	x
#6	>>	x	>>	x	>>	x

Πίνακας 2. Συγκεντρωτικά χαρακτηριστικά απόκρισης χημικών αισθητήρων αντίστασης.

Αισθητήρας	Ink-jet drops	Διάκενο IDE (μm)	Χωρητικότητα (pF)	NP size (nm)
#1	1000	5	7.5	100
#2	1000	30	5	100
#3	1000	5	10	5
#4	1000	30	7	5
#5	3000	5	8.4	5
#6	3000	30	5	5

Πίνακας 3. Κατασκευαστικά χαρακτηριστικά αισθητήρων χωρητικότητας

Αισθητήρας	t Απόκρισης(sec)		t επαναφοράς(sec)		Range συγκεντρώσεων	
	H ₂ O	EtOH	H ₂ O	EtOH	H ₂ O (kppm)	EtOH (ppm)
#1	90	127	300	480	2.5-20	1-20
#2	>>	>>	>>	>>	>>	>>
#3	112	x	202	x	5-20	x
#4	>>	x	>>	x	>>	x
#5	120	x	194	x	5-20	x
#6	>>	x	>>	x	>>	x

Πίνακας 4. Συγκεντρωτικά χαρακτηριστικά απόκρισης χημικών αισθητήρων χωρητικότητας

Αναφορές

- [1] F. P.Zamborini, M. C.Leopold, J. F.Hicks, P. L.Kulesza, M. A.Malik, R. W.Murray, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 8958–8964.
- [2] M. C.Leopold, R. L.Donkers, D.Georganopoulou, M.Fishe, F. P.Zamborini, R. W.Murray, Faraday Discuss. 2004, 125, 63–76.
- [3] H. Wohltjen, A.W. Snow, Colloidal Metal-Insulator-Metal Ensemble Chemiresistor Sensor, Anal. Chem. 70 (1998) 2856–2859.
- [4] E.E. Foos, A.W. Snow, M.E. Twigg, M.G. Ancona, Thiol-terminated Di-, Tri-, and tetraethylene oxide functionalized gold nanoparticles: A water-soluble, charge-neutral cluster, Chem. Mater. 14 (2002) 2401–2408.
- [5] Y. Joseph, B. Guse, T. Vossmeier, F. Yasuda, Gold nanoparticle/organic networks as chemiresistor coatings: The effect of film morphology on vapor sensitivity, J. Phys. Chem. 112 (2008) 12507–12514.
- [6] M. Kitsara, D. Goustouridis, S. Chatzandroulis, M. Chatzichristidi, I. Raptis, Th. Ganetsos, R. Igreja, C.J. Dias, J. Phys. Chem. C 2008, 112, 12507–12514 .
- [7] Y. Joseph, B. Guse, A. Yasuda, T. Vossmeier, Chemiresistor coatings from Pt- and Au-nanoparticle/nonanedithiol films: sensitivity to gases and solvent vapors, Sens. Actuators, B, 98 (2004) 188–195.
- [8] E. S. Snow, F. K. Perkins, Capacitance and Conductance of Single – walled Carbon Nanotubes in the Presence of Chemical Vapors, Nano Lett. 5 (2005) 2414-2417.
- [9] B. Yang, B. Aksak, Q. Lin, M. Sitti, Compliant and low-cost humidity nanosensors using nanoporous polymer membranes, Sens. Actuators, B 114 (2006),254–262.
- [10] A. M. Kummer, A. Hierlemann, H. Baltes, Tuning Sensitivity and Selectivity of Complementary Metal Oxide Semiconductor-Based Capacitive Chemical Microsensors, Anal. Chem. 76 (2004) 2470-2477.

- [11] P. Oikonomou, K. Manoli, D. Goustouridis, I. Raptis, M. Sanopoulou, Polymer/BaTiO₃ nanocomposites based chemocapacitive sensors, *Microelectron. Eng.* 86 (2009), 1286–1288.
- [12] R.J. Wua, Y.C. Huang, M.R. Yu, T. H. Lin, S.L. Hung, Application of m-CNTs/NaClO₄/Ppy to a fast response, room working temperature ethanol sensor, *Sens. Actuators, B* 134 (2008) 213-218.
- [13] W. H. Steinecker, M. P. Rowe, E. T. Zellers, Model of Vapor-Induced Resistivity Changes in Gold-Thiolate Monolayer-Protected Nanoparticle Sensor Films, *Anal. Chem.* 79 (2007) 4977-4986
- [14] Hossam Haick, Chemical sensors based on molecularly modified metallic nanoparticles, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 7173–7186
- [15] B. Adhikari, S.Majumdar, *Prog. Polym. Sci.* , 2004.29; 699-766
- [16] V. Torma, O. Vidoni, U. Simon, G. Schmid, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003, 1121_1127
- [17] M. Kitsara, D. Goustouridis, S. Chatzandroulis, M. Chatzichristidi, I. Raptis, Th. Ganetsos, R. Igreja, C.J. Dias, Single chip interdigitated electrode capacitive chemical sensor arrays, *Sens. Actuators, B*, 127 (2007) 186–192.
- [18] D. Goustouridis, K. Manoli, S. Chatzandroulis, M. Sanopoulou, I. Raptis, Characterization of polymer layers for silicon micromachined bilayer chemical sensors using white light interferometry, *Sens. Actuators, B*, 111–112 (2005) 549–554
- [19] R.E. Pelrine, R. D. Kornbluh, J. P. Joseph, Electrostriction of polymer dielectrics with compliant electrodes as a means of actuation, *Sens. & Actuators, A*, 64 (1998) 77–85.
- [20] S. Maenosono, T. Okubo, Y. Yamaguchi, Overview of nanoparticle array formation by wet coating, *J. Nanopart. Res.* 5 (2003) 5–15.
- [21] R. Nohria, R. K. Khillan, Y. Su, R. Dikshit, Y. Lvov, K. Varahramyan, *Sensors and Actuators B*; 114, 2006, 218–222

- [22] N.E. Agbor, M.C. Petty, A.P. Monkman, Polyaniline thin films for gas sensing, *Sens. & Actuators B*, 28 (1995) 173–179.
- [23] E. Chow, J. Herrmann, C.S. Barton, B. Raguse, L. Wieczorek, Inkjet-printed gold nanoparticle chemiresistors: Influence of film morphology and ionic strength on the detection of organics dissolved in aqueous solution, *Anal. Chim. Acta*, 632 (2009) 135–142
- [24] P. Beecher, *Journal of Applied Physics*, 102, 2007, 043710-7
- [25] F. Loffredo, A.D.G.D. Mauro, G. Burrasca, V. La Ferrara, L. Quercia, E. Massera, G. Di Francia, D.D. Sala, Ink-jet printing technique in polymer/carbon black sensing device fabrication, *Sens. Actuators, B*, 143 (2009) 421-429.
- [26] S. H Ko, H. Pan, C. P. Grigoropoulos, C. K. Luscombe, J. M.J. Frechet. D. Poulikakos, All inkjet printed flexible electronics fabrication on a polymer substrate by low-temperature high - resolution selective laser sintering of metal nanoparticles, *Nanotechnology*, 18 (2007) 345202.
- [27] C. Boutopoulos, P. Andreakou, D. Kafetzopoulos, S. Chatzandroulis, I. Zergioti, *Physica Status Solidi*, 2008, 205, 2505 – 2508
- [28] R.D. Deegan, O. Bakajin, T.F. Dupont, G. Huber, S.R. Nagel, T.A Witten, *Nature* 389, 827-829
- [29] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, T. A. Witten, *Physical Review*, 2000, 62, 1
- [30] D. Kim, S. Jeong, B. K. Park, J. Moon, Direct writing of silver conductive patterns: Improvement of film morphology and conductance by controlling solvent compositions, *Appl. Phys. Lett.*, 89 (2006), 264101 1-3
- [31] M.G. Ancona, A.W. Snow, E.E. Foos, W. Kruppa, R. Bass, Scaling properties of gold nanocluster chemi-resistor sensors, *IEEE Sens. J.* 6 (2006) 1403–1414
- [32] C.A. Neugebauer, M.B. Webb, Electrical conduction mechanism in ultrathin, evaporated metal films, *J. Appl. Phys.* 33 (1962) 74–82.

- [33] H.L. Zhang, S. D. Evans, J. R. Henderson, R. E. Miles, T.H. Shen, *Nanotechnology* 13, 2002, 439–444
- [34] Y. Joseph, A. Pei, X. Chen, J. Michl, T. Vossmeier, A. Yasuda, Vapor Sensitivity of Networked Gold Nanoparticle Chemiresistors: Importance of Flexibility and Resistivity of the Interlinkage, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 12855-12859
- [35]] L. Wang, N. N. Kariuki, M. Schadt, D. Mott, J. Luo, C. Zhong, X. Shi, C. Zhang, W. Hao, S. Lu, N. Kim, J. Wang, Sensing Arrays Constructed from Nanoparticle Thin Films and Interdigitated Microelectrodes, *Sensors* 6 (2006) 667-679.
- [36] L. Han, D.R. Daniel, M.M. Maye, C.J. Zhong, Core–Shell Nanostructured Nanoparticle Films as Chemically Sensitive Interfaces, *Anal. Chem.* 73 (2001) 4441-4449.
- [37] C.Y. Yang, C.L. Li, C.J. Lu, A vapor selectivity study of microsensor arrays employing various functionalized ligand protected gold nanoclusters, *Anal. Chim. Acta*, 565 (2006) 17–26.
- [38] J. Yin, P. Hu, J. Luo, L. Wang, M. F. Cohen, C. J. Zhong, Molecularly mediated thin film assembly of nanoparticles on flexible devices: electrical conductivity versus device strains in different gas/vapor environment, *ACS Nano*, 5 (2011) 6516–26.
- [39] J. Herrmann, K. H. Muller, T. Reda, G. R. Baxter, B. Raguse, G. J. J. B. de Groot, R. Chai, M. Roberts, L. Wiczorek, Nanoparticle films as sensitive strain gauges, *Appl. Phys. Lett.*, 91 (2007) 183105.
- [40] Σ. Σταθόπουλος, Χημικοί αισθητήρες νανοσωματιδίων, Διπλωματική εργασία Σ.Ε.Μ.Φ.Ε. (2009).

3. Χημικοί αισθητήρες αυτό-οργανωμένων νανοσωματιδίων πλατίνας παραγόμενων μέσω ιοντοβολής και της εκτύπωσης στρώματος πολυμερούς.

3.1 Εισαγωγή

Αξιοποιώντας τα συμπεράσματα και τα αποτελέσματα του προηγούμενου κεφαλαίου αναθεωρήθηκε ο σχεδιασμός και η κατασκευή των αισθητήρων υιοθετώντας μια σημαντική αλλαγή στην προετοιμασία και στον σχηματισμό του στρώματος των νανοσωματιδίων: την παρασκευή των αυτό-οργανωμένων υμενίων νανοσωματιδίων μέσω της τεχνικής της ιοντοβολής (sputtering). Η τεχνική της ιοντοβολής για την προετοιμασία λεπτών υμενίων μεταλλικών ή ημιαγωγικών υλικών είναι γνωστή στην βιομηχανία αλλά και σε ερευνητικές εφαρμογές εδώ και πολλά χρόνια και έχει περιγραφεί αναλυτικά στην παράγραφο 1.7.1. Μέσω της τεχνικής της ιοντοβολής μπορούν να παραχθούν λεπτά φιλμ αγώγιμων, ημιαγωγικών και μονωτικών υλικών (νανοσωματιδίων στην συγκεκριμένη περίπτωση).

Το coffee ring effect όπως περιγράφηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή αγώγιμων νημάτων πάχους από 1 μm έως και 2 μm ενώ πειραματικές παράμετροι όπως η συχνότητα εκτύπωσης, η χημική τροποποίηση του υποστρώματος και η ποσότητα του διαλύματος των νανοσωματιδίων μπορούν να διαμορφώσουν διαφορετικές πυκνότητες νανοσωματιδίων. Πειράματα μέτρησης μάλιστα αισθητήρων που παράχθηκαν εξολοκλήρου μέσω διαδικασιών εκτύπωσης (πλην της κατασκευής των ηλεκτροδίων) και με διαφορετικές επιφανειακές πυκνότητες έδωσαν σαφείς ενδείξεις πως η επιφανειακή πυκνότητα του αγώγιμου στρώματος του αισθητήρα επηρεάζει την απόκριση του σε ατούς χημικών αερίων. Παρά τις προηγούμενες διαπιστώσεις η συγκεκριμένη διαδικασία κατασκευής αισθητήρων επιβάλλει περιορισμούς ως προς την ρύθμιση της επιφανειακής πυκνότητας των νανοσωματιδίων. Πιο συγκεκριμένα οι πειραματικοί βαθμοί ελευθερίας που παρέχει η εκτύπωση των νανοσωματιδίων μέσω της τεχνικής ink-jet δεν φαίνεται να αρκούν για την βελτιστοποίηση της διαδικασίας. Αξίζει να υπενθυμιστεί πως

αγώγιμες διατάξεις με ωμικά χαρακτηριστικά προκύπτουν με την εκτύπωση 1000-1500 σταγόνων (για νανοσωματίδια 100 nm) και διατάξεις που παράγονται με περισσότερες από 3000 σταγόνες δεν έχουν ουσιαστική διαφορά μεταξύ τους. Αισθητήρες που παρήχθησαν εντός αυτού του πειραματικού παραθύρου (1000-3000 σταγόνες) με αρκετά διαφορετικές ποσότητες εκτυπωμένων νανοσωματιδίων (π.χ. 1000 σταγόνες: 2.5 MΩ και 2500 σταγόνες: 900 kΩ) δεν παρουσίασαν αντίστοιχες διαφορές στην πειραματικά μετρούμενη τιμή της αντίστασής τους (εικόνα 2 κεφαλαίου 2). Η δυνατότητα ρύθμισης συνεπώς της επιφανειακής πυκνότητας των νανοσωματιδίων (ένδειξη της οποίας αποτελεί η μετρούμενη αγωγιμότητα του φιλμ) και άρα και της απόδοσης των αισθητήρων είναι μειωμένη.

Ενσωματώνοντας την τεχνική του sputtering για την παραγωγή και την εναπόθεση των μεταλλικών νανοσωματιδίων η επιφανειακή πυκνότητα των νανοσωματιδίων μπορεί πλέον να ρυθμιστεί σε όλο το εύρος της επιφάνειας των ηλεκτροδίων κι όχι μόνο στην περιφέρεια. Αξίζει να σημειωθεί πως ομοιογενής κατανομή νανοσωματιδίων ή πολυμερούς μπορεί να επιτευχθεί και στην περίπτωση της εκτύπωσης μέσω ink-jet όπως περιγράφηκε και στο κεφάλαιο 2 της παρούσας εργασίας. Ακόμα και σε αυτή την περίπτωση όμως η μέθοδος της ιοντοβολής υπερτερεί ως προς την δυνατότητα ακριβούς ρύθμισης της πυκνότητας του υμενίου.

Σε αυτό το κεφάλαιο έχοντας υπόψη τις πειραματικές και κατασκευαστικές προκλήσεις που εγείρονται όταν οι διαστάσεις των χρησιμοποιούμενων υλικών κινούνται στην σφαίρα των λίγων νανομέτρων (παράγραφος 1.7.1.5), θα παρουσιαστούν πειραματικά αποτελέσματα για αισθητήρες νανοσωματιδίων μεταβλητής αντίστασης και άρα επιφανειακής πυκνότητας, σε υποστρώματα πυριτίου. Το κεφάλαιο αυτό θα κλείσει με την κατασκευή ανάλογων χημικών αισθητήρων σε εύκαμπτα υποστρώματα πολυιμιδίου. Οι ενδείξεις του προηγούμενου κεφαλαίου για την συσχέτιση επιφανειακής πυκνότητας και απόδοσης αισθητήρων πιστοποιούνται πλέον από τα αποτελέσματα του παρόντος κεφαλαίου ενώ αποδεικνύεται το εύχρηστο και επεκτάσιμο της συγκεκριμένης διαδικασίας κατασκευής χημικών αισθητήρων με την χρήση εύκαμπτων

υποστρωμάτων, εναρμονίζοντας την συγκεκριμένη τεχνολογία κατασκευής αισθητήρων με τις τρέχουσες ανάγκες της βιομηχανίας αλλά και του ερευνητικού τομέα για ανάλογες εφαρμογές.

3.2 Χημικοί αισθητήρες με νανοσωματίδια πλατίνας σε υποστρώματα SiO₂/Si

Νανοσωματίδια μετάλλων [1] ή ημιαγωγών [2] όπως έχει ήδη αναφερθεί χρησιμοποιούνται κατά κόρον σήμερα σε εφαρμογές αίσθησης χημικών αερίων ή βιολογικών παραγόντων. Πιο συγκριμένα στην περίπτωση των χημικών αισθητήρων με νανοσωματίδια υπάρχουν διαφορετικές προσεγγίσεις όσον αφορά την ενδεχόμενη χημική τροποποίηση των σωματιδίων (π.χ. τα νανοσωματίδια με το μονομοριακό περίβλημα κιτρικού άλατος που χρησιμοποιήθηκαν κατά την παρασκευή των εκτυπώσιμων αισθητήρων του κεφαλαίου 2). Στις εφαρμογές αυτές συνήθως χρησιμοποιούνται νανοσωματίδια χρυσού λόγω της σταθερής τους χημικά φύσης (ο χρυσός παραμένει ανεπηρέαστος από τα περισσότερα αντιδραστήρια και τον αέρα). Μεταλλικά νανοσωματίδια με οργανικά περιβλήματα συνίστανται συνήθως σε έναν μικρό μεταλλικό πυρήνα (τυπικά μικρότερο από 10 nm σε διάμετρο) και περιβάλλονται από ένα πυκνό οργανικό στρώμα μονωτικού υλικού του οποίου ο ρόλος είναι κυρίως να αδρανοποιήσει χημικά τα νανοσωματίδια. Φιλμ νανοσωματιδίων χρυσού καλυμμένα με στρώμα οργανοθειόλης (organothiol) έχουν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν σαν χημικοί αισθητήρες αντίστασης [3]. Τέτοια υλικά, με μία στοιχειομετρία της τάξης του 3:1 (Au:S), μπορούν να συντεθούν εύκολα χρησιμοποιώντας χημικές τεχνικές και μπορούν να παραμείνουν σταθερά σε μορφή διαλύματος (με κοινούς οργανικούς διαλύτες) για εκτεταμένα χρονικά διαστήματα. Μετά την ρόφηση χημικών αναλυτών αέριας φάσης από τα οργανικά περιβλήματα των νανοσωματιδίων η αγωγιμότητα του φιλμ αυξομειώνεται. Από την άλλη, πολλές εφαρμογές αισθητήρων αερίων με νανοσωματιδιακά στρώματα, χρησιμοποιούν τεχνικές ιοντοβολής για την εναπόθεση των υλικών. Η ιοντοβολή χρησιμοποιείται στην κατασκευή αισθητήρων πλασμονικού συντονισμού [4], σε αισθητήρες αερίων σε συμβατικά [5-7] ή εύκαμπτα υποστρώματα [8] και σε συστήματα βιολογικής ανίχνευσης [9].

Σε αυτή την παράγραφο "γυμνά", δηλαδή χημικά ατροποποίητα νανοσωματίδια πλατίνας τα οποία παράγονται μέσω ενός συστήματος ιοντοβολής σε κενό, εναποτέθηκαν ομοιόμορφα σε χημικώς ατροποποίητα υποστρώματα πυριτίου (με στρώμα διοξειδίου πάχους ενός μm). Οι παρόμοιες χημικές και ηλεκτρικές ιδιότητες πλατίνας και χρυσού (χαμηλός βαθμός οξειδωσης ο οποίος μειώνεται με μειούμενο μέγεθος νανοσωματιδίου [10], παρόμοιες ηλεκτρικές αγωγιμότητες στα bulk υλικά) καθιστούν τα αποτελέσματα αισθητήρων κατασκευασμένων μέσω διαδικασιών εκτύπωσης και μέσω ιοντοβολής συγκρίσιμα. Στα υποστρώματα αυτά είχαν προηγουμένως κατασκευαστεί δακτυλωτά ηλεκτρόδια χρυσού. Σε συνέχεια της εναπόθεσης των νανοσωματιδίων ένα δεύτερο στρώμα πολυμερούς poly(2-hydroxyethylmethacrylate) (PHEMA) εναποτέθηκε μέσω ενός εκτυπωτή ψεκασμού μελάνης. Η υβριδική διάταξη πολυμερούς/νανοσωματιδίων η οποία προέκυψε από αυτή την διαδικασία δρα σαν χημικός αισθητήρας παρουσία συγκεκριμένων αερίων, όπως στην περίπτωση της υγρασίας ή στην περίπτωση αλκοολών, εξαιτίας της επιδεκτικότητας και της ρόφησης του PHEMA [11] σε ατμούς αυτών των ουσιών και της συνεπαγόμενης αλλαγής στην αντίσταση ή στην χωρητικότητα του αισθητήρα.

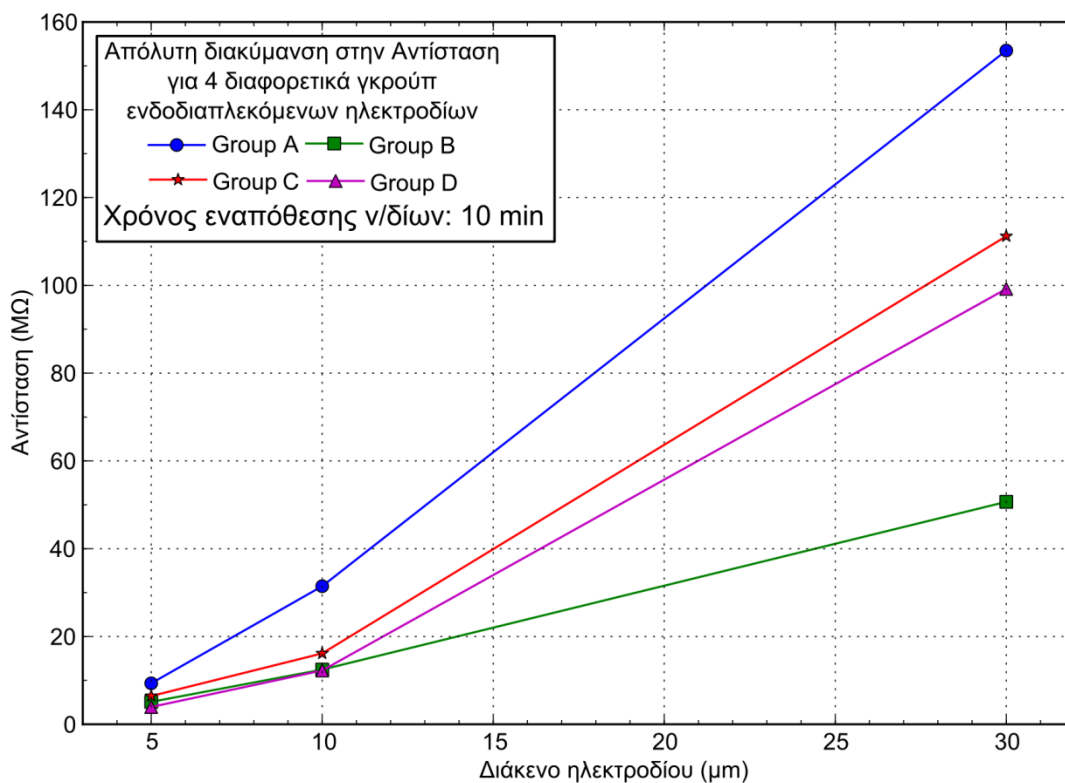
Η μελέτη που έγινε σε προηγούμενο κεφάλαιο όταν νανοσωματίδια χρυσού εκτυπώθηκαν σε υποστρώματα πυριτίου μέσω ενός εκτυπωτή ink-jet, έδειξε πως η βελτιστοποίηση των χαρακτηριστικών του αισθητήρα μπορεί να αποβεί ένα απαιτητικό και δύσκολο έργο εξαιτίας της φύσης του coffee ring effect. Επιπροσθέτως υπήρξαν ενδείξεις για την εξάρτηση της απόδοσης του αισθητήρα από την επιφανειακή πυκνότητα των νανοσωματιδίων αλλά αυτή η ένδειξη δεν μπόρεσε να εδραιωθεί. Μέσω της τωρινής, φυσικής μεθόδου για τον ταυτόχρονο σχηματισμό και την εναπόθεση των νανοσωματιδίων είμαστε σε θέση να καθορίζουμε την επιφανειακή τους πυκνότητα και να την συσχετίσουμε με την απόδοσή τους, βελτιστοποιώντας τον σχεδιασμό των αισθητήρων. Αξίζει να σημειωθεί επίσης πως ακολουθώντας την παρούσα μέθοδο παραγωγής/εναπόθεσης νανοσωματιδίων εγκαταλείπεται και η ανάγκη για χημική τροποποίηση του υποστρώματος με διαλύματα σιλάνης μια και τα νανοσωματίδια

δεν εναποτίθενται πλέον σε κolloειδή διαλύματα, απλουστεύοντας την διαδικασία προετοιμασίας των υποστρωμάτων.

3.2.1 Πειραματικές διαδικασίες

Όλα τα ακόλουθα πειράματα πλην του σταδίου της επιμετάλλωσης με χρυσό, έγιναν σε θερμοκρασία δωματίου. Σαν υποστρώματα χρησιμοποιήθηκαν δισκία πυριτίου με θερμικό οξειδίο πάχους 1 μm . Πριν από την εναπόθεση των νανοσωματιδίων επί των υποστρωμάτων είχαν διαμορφωθεί δακτυλωτά ηλεκτρόδια χρυσού (πάχους 50-70 nm) μέσω της θερμικής εξάχνωσης χρυσού, της οπτικής λιθογραφίας και του Lift off των επιμεταλλωμένων δισκίων. Η αποστάσεις μεταξύ των δακτύλων των ηλεκτροδίων που προετοιμάστηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν 30 μm , 10 μm και 5 μm . Εξαιτίας της αυξημένης ευαισθησίας που προσφέρει η μειωμένη ενδο-απόσταση των ηλεκτροδίων [12] ηλεκτρόδια απόστασης 5 μm προτιμήθηκαν σε όλα τα πειράματα μέτρησης αισθητήρων που θα ακολουθήσουν. Ένα επιπλέον επιχείρημα για την χρήση ηλεκτροδίων με μειωμένη απόσταση είναι τα γεγονότα πως τα ηλεκτρόδια αυτά, λόγω και της μειωμένης τους αρχικής αντίστασης, παρουσιάζουν μικρότερη απόλυτη διακύμανση της τιμής της μετρούμενης αντίστασής τους. Αυτό φαίνεται στην εικόνα 1 από την μέση τιμή αντίστασης ηλεκτροδίων 30 μm , 10 μm και 5 μm (οι μέσες τιμές προέκυψαν από την μέτρηση 32 διατάξεων για κάθε διάκενο ηλεκτροδίου και για την ίδια εναπόθεση νανοσωματιδίων). Οι παραπάνω παρατηρήσεις γίνονται ακόμα πιο σημαντικές όταν οι περιορισμοί του μετρητικού συστήματος αισθητήρων μπαίνουν στο προσκήνιο, όπως θα συζητηθεί στην συνέχεια.

Νανοσωματίδια πλατίνας παράχθηκαν μέσω ενός συστήματος ιοντοβολής σταθερού ρεύματος (DC sputtering). Το sputtering είναι μια γνωστή πρακτική εναπόθεσης τόσο λεπτών υμενίων υλικών όσο και νανοσωματιδίων [11,13] η οποία επιτρέπει τον έλεγχο του μεγέθους, της ροής και της επιφανειακής πυκνότητας των νανοσωματιδίων.

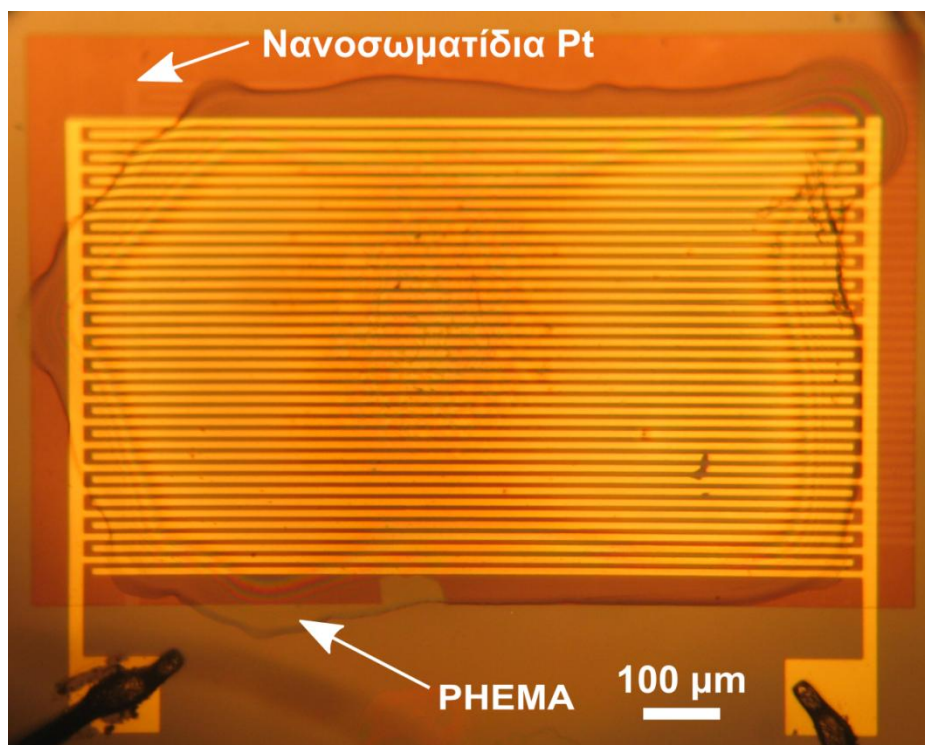


Εικόνα 1. Απόλυτη διακύμανση της αντίστασης για 4 διαφορετικά γκρούπ ενδο-διαπλεκόμενων ηλεκτροδίων που έχουν την ίδια νανοσωματιδιακή πυκνότητα (εναπόθεση 10 min). Κάθε σημείο του γραφήματος αναπαριστά την μέση τιμή της αντίστασης 8 διατάξεων. Μικρότερη απόσταση μεταξύ των δακτύλων των ηλεκτροδίων οδηγεί σε μικρότερη απόλυτη διακύμανση.

Τα διαμορφωμένα με ηλεκτρόδια δισκία πυριτίου τοποθετήθηκαν αρχικά εντός ενός θαλάμου υψηλού κενού, η τυπική πίεση διεξαγωγής των πειραμάτων εναπόθεσης ήταν της τάξης των 10^{-6} mbar. Θετικά φορτισμένα ιόντα αργού επιταχυνόμενα από την αρνητική τάση ανόδου βομβαρδίζουν το υλικό του στόχου (σε αυτή την περίπτωση πλατίνα καθαρότητας 99.99%) προκαλώντας την εξαγωγή του υλικού στην επιφάνεια του στόχου. Εξαιτίας μια διαφοράς πίεσης δύο τάξεων μεγέθους ανάμεσα στον θάλαμο που γίνεται η ιοντοβολή και στον θάλαμο της εναπόθεσης που βρίσκονται τα υποστρώματα (οι δύο θάλαμοι επικοινωνούν μέσω μιας μικρής οπής) το υλικό που έχει αποσπαστεί από τον στόχο μετακινείται από τον θάλαμο παραγωγής των νανοσωματιδίων στον θάλαμο εναπόθεσης. Τα νανοσωματίδια παράγονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος παρουσιάζοντας μικρή διασπορά μεγέθους. Το μέγεθος των νανοσωματιδίων ελέγχεται ρυθμίζοντας την

απόσταση του στόχου της πλατίνας από το υπόστρωμα: απομακρύνοντας τον στόχο από το υπόστρωμα της εναπόθεσης σχηματίζονται μεγαλύτερα νανοσωματίδια μια και η διαδικασία μεταφοράς τους ανάμεσα στους δύο θαλάμους διαρκεί περισσότερο επιτρέποντας στα συσσωματώματα πλατίνας να αυξάνουν σε μέγεθος (με το συγκεκριμένο σύστημα παραγωγής νανοσωματιδίων παράγονται νανοσωματίδια διαμέτρου από 2-12 nm).

Η ροή των νανοσωματιδίων παρακολουθείται από έναν μικρο-ζυγό κρυσταλλικού χαλαζία (QCM) ενώ ρυθμίζεται μέσω προσαρμογής της ροής του αργού και του ρεύματος. Η επιφανειακή συγκέντρωση των νανοσωματιδίων ρυθμίζεται μέσω του συνολικού χρόνου εναπόθεσης. Η ροή του αργού εντός του θαλάμου κενού κρατήθηκε στο εύρος των 60-61 sccm, η τιμή της τάσης επιτάχυνσης ήταν στο εύρος των 200-280 V, η τιμή του ρεύματος ήταν μεταξύ 0.1-0.12 A, η ροή των νανοσωματιδίων περίπου στα 0,4 Å/min ενώ η απόσταση στόχου υποστρώματος ήταν πάντα στα 40 cm δίνοντας νανοσωματίδια διαμέτρου 4-5 nm.



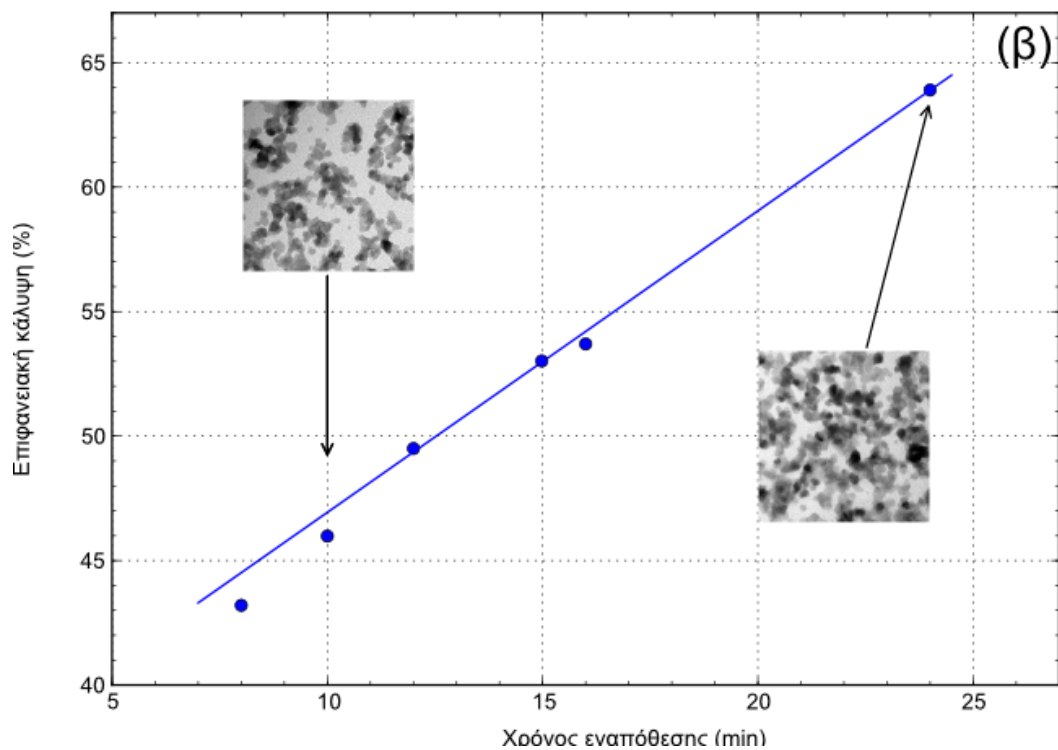
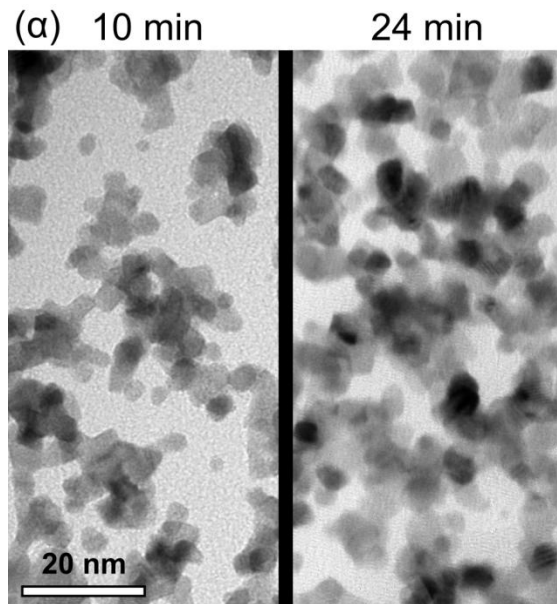
Εικόνα 2. Εικόνα μέσω οπτικού μικροσκοπίου του αισθητήρα μετά από την εκτύπωση του πολυμερούς.

Το πολυμερές PHEMA χρησιμοποιήθηκε όπως και στο προηγούμενο κεφάλαιο σε συγκέντρωση 0,5% με διαλύτη τον γαλακτικό αιθυλεστέρα. Μέσω του εκτυπωτή ink-jet 1000 σταγόνες πολυμερούς εκτυπωμένες με συχνότητα 5 Hz έδωσαν ένα στρώμα πολυμερούς πάχους 500-700 nm (εικόνα 2). Ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των αισθητήρων έγινε μέσω των HP 4140B και HP 4284A ενώ τα πειράματα μέτρησης των αισθητήρων όπως περιγράφονται και στο προηγούμενο κεφάλαιο [11,14]: Μεταβαλλόμενες συγκεντρώσεις υγρασίας και αιθανόλης υπερτέθηκαν πάνω σε σταθερή ροή αζώτου, σε θερμοκρασία 30°C, ενώ η αντίσταση ή η χωρητικότητα του αισθητήρα παρακολουθούνταν μέσω των HP 34401A και HP 4278A αντίστοιχα. Ας σημειωθεί τέλος πως το σύστημα αυτό μπορεί να ανιχνεύσει ροές αερίων μέχρι και την συγκέντρωση των 100 ppm ενώ αντιστάσεις μεγαλύτερες των 200 MΩ δεν μπορούν να μετρηθούν από το HP 34401A.

3.2.2 Ρύθμιση της επιφανειακής πυκνότητας των νανοσωματιδίων και κατασκευή του αισθητήρα

Κρατώντας την ροή νανοσωματιδίων, την ροή αργού, την τάση επιτάχυνσης και την απόσταση στόχου υποστρώματος σταθερά η μόνη πειραματική παράμετρος που επηρεάζει την επιφανειακή κατανομή και την πυκνότητα των νανοσωματιδίων (και άρα και τους μηχανισμούς αγωγιμότητας του φιλμ) είναι ο χρόνος εναπόθεσης. Έχοντας έλεγχο της ροής (μέσω του QCM) και του χρόνου εναπόθεσης των νανοσωματιδίων, κανείς μπορεί να παράγει αισθητήριες διατάξεις με μεγάλο εύρος επιφανειακών κατανομών νανοσωματιδίων και πιθανόν διαφορετικής απόδοσης.

Για να παρακολουθήσει κανείς τα αποτελέσματα της εναπόθεσης νανοσωματιδίων σε διαφορετικούς χρόνους τεχνικές μικροσκοπίας όπως η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) καθώς και ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των διατάξεων μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Και οι τρεις προηγούμενες τεχνικές εφαρμόστηκαν στην συγκεκριμένη περίπτωση ώστε να εξακριβωθεί πως η πυκνότητα των νανοσωματιδίων συναρτάται με τον χρόνο εναπόθεσης και να κατηγοριοποιήσει τις παραγόμενες διατάξεις ανάλογα με αυτόν.

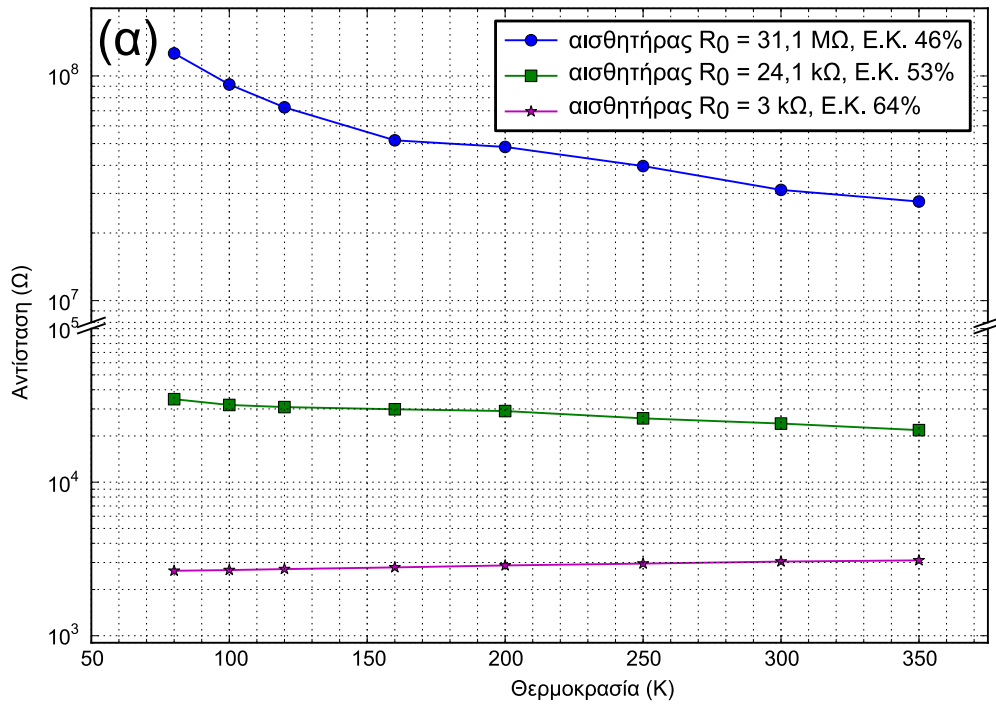


Εικόνα 3. (α) Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης για δυο διαφορετικές επιφανειακές καλύψεις νανοσωματιδίων/χρόνους εναπόθεσης (β) Επιφανειακή κάλυψη νανοσωματιδίων συναρτήσει του χρόνου εναπόθεσης,

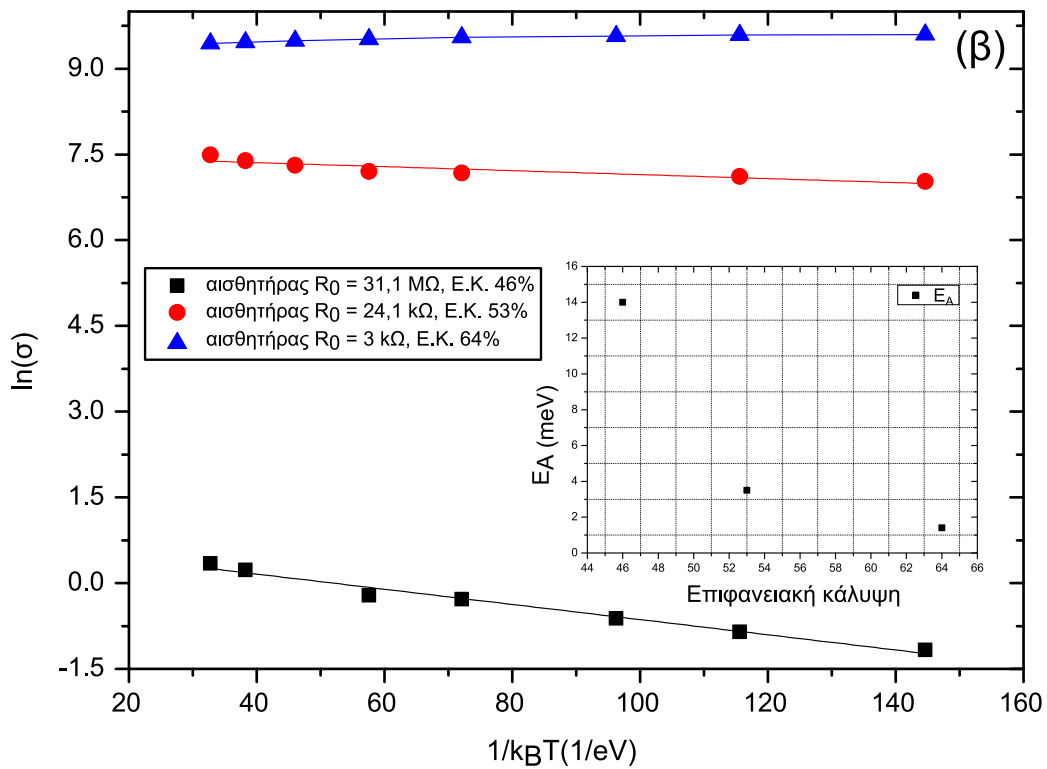
Ένας μεγάλος αριθμός διατάξεων παράχθηκαν με το να μεταβάλλεται ο χρόνος εναπόθεσης (κρατώντας παράλληλα όλες τις άλλες πειραματικές παραμέτρους

απαράλλαχτες). Στην εικόνα 3 φαίνονται εικόνες TEM τέτοιων διατάξεων με νανοσωματίδια μεταβλητής πυκνότητας. Μια και η ακρίβεια απεικόνισης της τεχνικής TEM ξεπερνά την ακρίβεια απεικόνισης της SEM (η οποία τείνει να υπερβάλλει στο μέγεθος των απεικονιζόμενων δομών ειδικά σε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις), εικόνες TEM χρησιμοποιήθηκαν για μια πιο ενδελεχή διερεύνηση του μεγέθους των παραγόμενων νανοσωματιδίων και της κατανομής τους επί των υποστρωμάτων πυριτίου. Παρατηρείται πως σε όλες τις περιπτώσεις παρά τους διαφορετικούς χρόνους εναπόθεσης παράγονται νανοσωματίδια διαμέτρου 4-5 nm σχηματίζοντας ένα λεπτό στρώμα (σχεδόν μονό-στρώμα) νανοσωματιδίων. Παρατηρούνται επίσης τόσο μεμονωμένα σωματίδια πλατίνας όσο και συσσωματώματα (clusters) νανοσωματιδίων. Η εξάρτηση της κατανομής των νανοσωματιδίων από τον χρόνο εναπόθεσης εκτιμήθηκε τελικά υπολογίζοντας το ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας από νανοσωματίδια με την χρήση ενός απλού λογισμικού ανεπτυγμένου από την ομάδα Ηλεκτρονικής Φυσικής του τομέα Φυσικής του Ε.Μ.Π. όπως φαίνεται στην εικόνα 3(β). Μια τέτοια διερεύνηση μπορεί να αποδειχτεί κρίσιμη ειδικά αν ειδωθεί παράλληλα με μετρήσεις ηλεκτρικής αντίστασης οι οποίες επιβεβαιώνουν πως μικρότερος χρόνος εναπόθεσης παράγει λιγότερο αγώγιμες διατάξεις.

Στην εικόνα 4(α) φαίνεται εύκολα η επίδραση διαφορετικών χρόνων εναπόθεσης ή της επιφανειακής κάλυψης των νανοσωματιδίων στην ηλεκτρική αντίσταση των διατάξεων και στα αντίστοιχα φαινόμενα μεταφοράς φορτίου διαμέσου του φιλμ. Λιγότερος χρόνος εναπόθεσης οδηγεί σε φιλμ νανοσωματιδίων με υψηλότερη αντίσταση. Ηλεκτρικές μετρήσεις χαμηλών θερμοκρασιών αποκάλυψαν πως ο μηχανισμός αγωγιμότητας διαμέσου του φιλμ μπορεί να αποδοθεί σε θερμικά υποβοηθούμενα φαινόμενα σήραγγας [15] στην περίπτωση διατάξεων υψηλής αντίστασης. Αυξάνοντας από την άλλη τον χρόνο εναπόθεσης κανείς μπορεί να παράγει φιλμ νανοσωματιδίων υψηλότερης πυκνότητας και χαμηλότερης αντίστασης που παρουσιάζουν αγώγιμα χαρακτηριστικά αντίστοιχα με



Εικόνα 4.(α) Επίδραση επιφανειακής κάλυψης (E.K.) στο μοντέλο αγωγιμότητας των νανοσωματιδίων
 (β) Πειραματικός υπολογισμός ενέργειας ενεργοποίησης



μακροσκοπικά μέταλλα κι όχι με νανοδιάστατα υλικά. Από την κλίση της γραφικής παράστασης 4(β) οι ενέργειες ενεργοποίησης των φορέων E_A μπορούν να υπολογιστούν απευθείας (απεικονίζονται στην ένθετη εικόνα) και είναι ανάλογες με αυτές που παρατηρούνται στην βιβλιογραφία για ανάλογους μηχανισμούς αγωγιμότητας.

3.2.3 Αποτελέσματα μέτρησης χημικών αισθητήρων ηλεκτρικής αντίστασης και χωρητικότητας

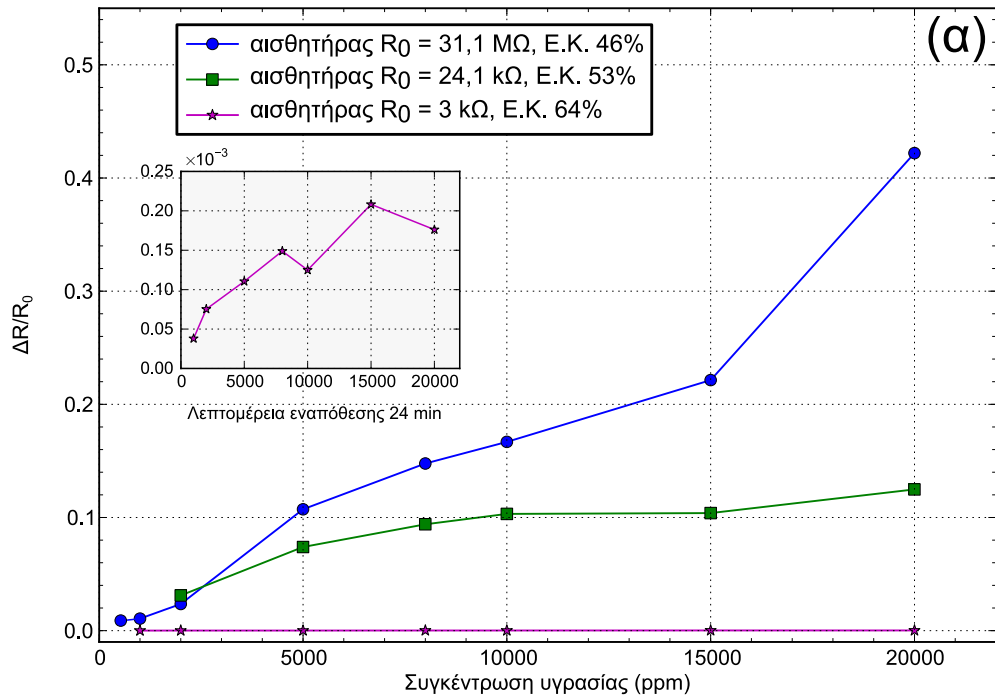
Ο μηχανισμός ανίχνευσης των χημικών αερίων βασίζεται στην υβριδική φύση του αισθητήρα νανοσωματιδίων/πολυμερούς [16,14]. Το πολυμερές PHEMA είναι γνωστό για την επιδεκτικότητα του σε ατμούς υγρασίας και αλκοολών [11,17]. Συγκεκριμένα το PHEMA είναι ένα ιδιαίτερα υδρόφιλο πολυμερές (εξαιτίας των ομάδων υδροξυλίου), διογκώνεται σημαντικά κατά την ρόφηση ατμών υγρασίας [18] η οποία μάλιστα του επιφέρει σημαντικές αλλαγές στην διηλεκτρική του σταθερά. Επίσης επιδεικνύει υψηλή πολικότητα και σχηματίζει εύκολα δεσμούς υδρογόνου ενώ παράλληλα είναι χημικά αδρανές και σταθερό σε διάφορες συνθήκες PH και θερμοκρασίας [19] κάνοντάς το ένα ιδανικό πολυμερές για εφαρμογές αισθητήρα τόσο στην υγρασία όσο και στην αιθανόλη. Η απορρόφηση οποιουδήποτε από αυτούς τους χημικούς παράγοντες επιφέρει μια διπλή αλλαγή στον αισθητήρα: παραμόρφωση εξαιτίας της διόγκωσης της πολυμερικής μήτρας και του υποκείμενου στρώματος των νανοσωματιδίων και αλλαγή της διηλεκτρικής σταθεράς του πολυμερούς. Στα ακόλουθα πειράματα υγρασία και αιθανόλη χρησιμοποιήθηκαν σαν δοκιμαστικά αέρια.

Σύμφωνα με τα όσα ειπώθηκαν στο κεφάλαιο 2 και σύμφωνα με τις σχέσεις (1) και (2) της παραγράφου 2.2.4. η απορρόφηση ατμών από το πολυμερές επιφέρει μια διόγκωση που αλλάζει την διάταξη των νανοσωματιδίων μια και το πολυμερές είναι πακτωμένο στα άκρα του. Από την άλλη η μεταφορά φορτίου στον αισθητήρα γίνεται μόνο διαμέσου του στρώματος των νανοσωματιδίων. Το τέντωμα του φιλμ των νανοσωματιδίων επιφέρει μια αύξηση της μέσης απόστασης μεταξύ

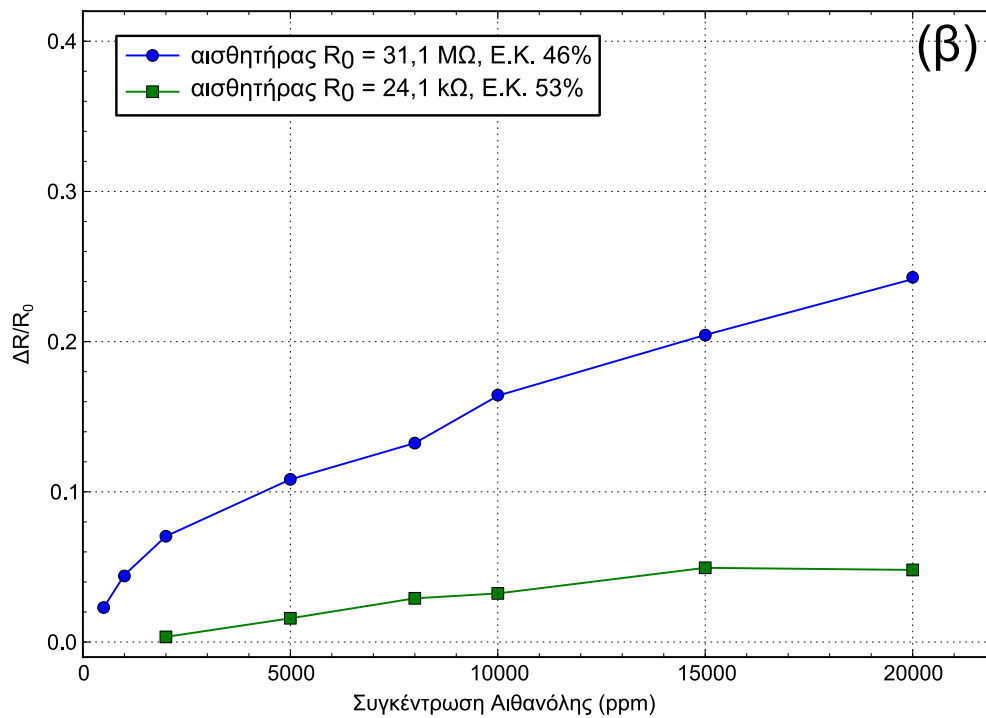
νανοσωματιδίων (αύξηση του δ στην σχέση (1) και (2)) οδηγώντας τελικά σε αύξηση της μετρούμενης αντίστασης.

Σε αυτή την παράγραφο αισθητήρες που η αντίσταση τους είναι της τάξης των εκατοντάδων $k\Omega$ ή $M\Omega$ δοκιμάστηκαν σαν χημικοί αισθητήρες αντίστασης και χωρητικότητας. Πιο συγκεκριμένα εναποθέσεις νανοσωματιδίων διάρκειας 10 λεπτών, 15 λεπτών και 24 λεπτών αντιστοιχούν σε αισθητήρες αντίστασης (R_0) 31.1 $M\Omega$, 24.1 $k\Omega$ και 3 $k\Omega$. Η επιφανειακή κάλυψη των αισθητήρων σαν ποσοστό νανοσωματιδίων ως προς την ακάλυπτη επιφάνεια του υποστρώματος είναι 46%, 53%, και 64% αντίστοιχα. Αισθητήρες με αντίσταση ακόμα μεγαλύτερη από αυτή των 31.1 $M\Omega$ επίσης δοκιμάστηκαν αλλά με κακά αποτελέσματα. Μετρήθηκαν η δυναμική αλλαγή της αντίστασης (ΔR) των αισθητήρων με τον χρόνο και η σχετική αλλαγή της αντίστασής τους ($\Delta R/R_0$) για συγκεντρώσεις αιθανόλης και υγρασίας στο εύρος των 500-20000 ppm. Υπενθυμίζεται πως ως ΔR ορίζεται η δυναμική αλλαγή στην αντίσταση ως προς τον χρόνο, που σημαίνει ότι η αρχική αντίσταση του αισθητήρα (R_0) αφαιρείται από τις αλλαγές στην αντίσταση παρουσία ατμών υγρασίας ή αιθανόλης. Όταν και οι τρεις αισθητήρες εκτίθενται στα δοκιμαστικά αέρια καταγράφεται αύξηση στην αντίσταση. Επίσης παρατηρείται από την εικόνα 5 πως διαφορετική αρχική αντίσταση (R_0) οδηγεί και σε διαφορετική απόκριση αισθητήρων αποκαλύπτοντας πως οι αισθητήρες υψηλότερης αντίστασης (31,1 $M\Omega$) υπερτερούν αυτών με την χαμηλότερη αντίσταση (24,1 $k\Omega$ και 3 $k\Omega$), τόσο για τους ατμούς της υγρασίας όσο και για τους ατμούς της αιθανόλης. Ο αισθητήρας με αντίσταση 3 $k\Omega$ είχε ανεπαρκή απόκριση σε ατμούς αιθανόλης και για αυτό παραλείπεται από την εικόνα 5(β).

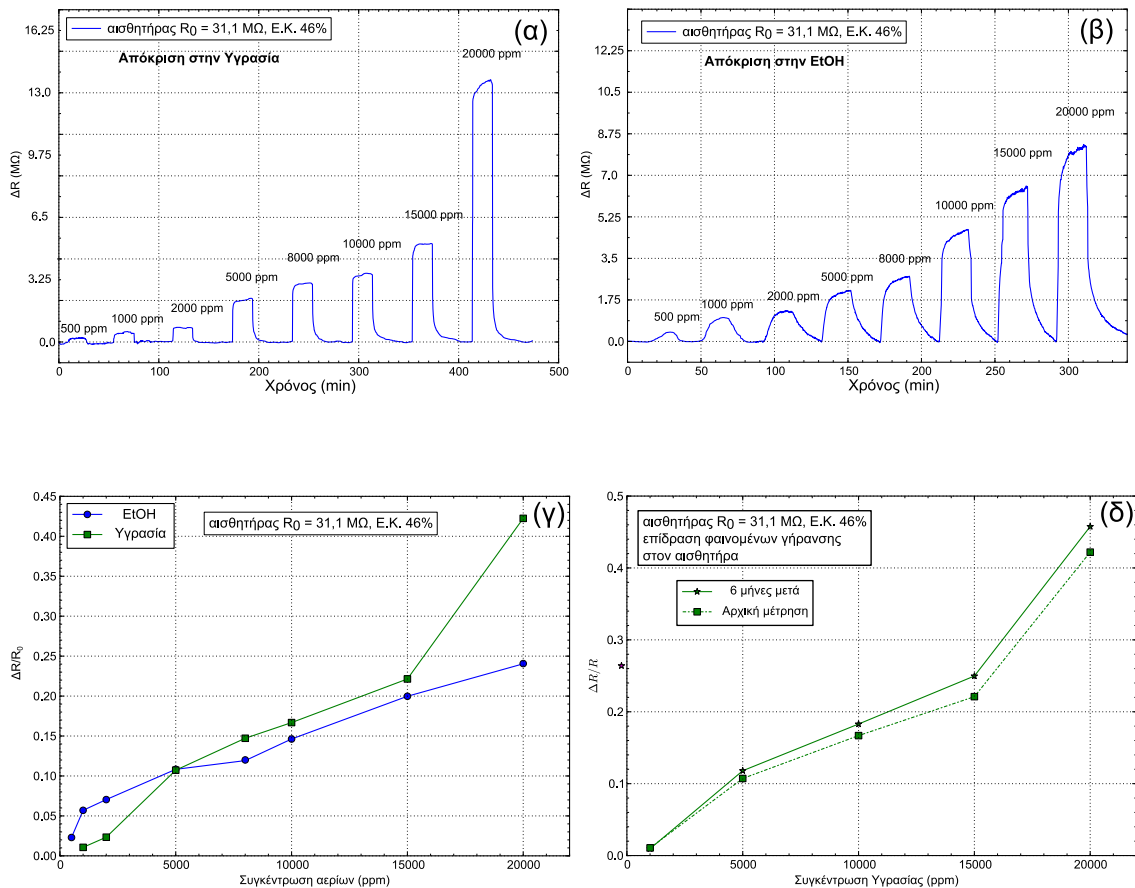
Όπως συζητήθηκε και στην παράγραφο 1.4 & 1.5, η αντίσταση των αισθητήρων συνδέεται άμεσα με τον μηχανισμό αγωγιμότητας των αισθητήρων είτε αυτός ανταποκρίνεται στο μοντέλο των θερμικά ενεργοποιούμενων φαινομένων σήραγγας είτε προσομοιάζει την μεταλλική αγωγιμότητα. Στην περίπτωση των αισθητήρων υψηλής αντίστασης, η κακή τους αγωγιμότητα μπορεί να αποδοθεί σε λιγότερα διαθέσιμα αγώγιμα μονοπάτια διαμέσου του φιλμ των νανοσωματιδίων και σε αυξημένες αποστάσεις μεταξύ των



Εικόνα 5. Σχετική αλλαγή στην αντίσταση αισθητήρων μεταβαλλόμενης επιφανειακής κάλυψης (Ε.Κ.) νανοσωματιδίων σε ατμούς υγρασίας (α) και αιθανόλης (β).

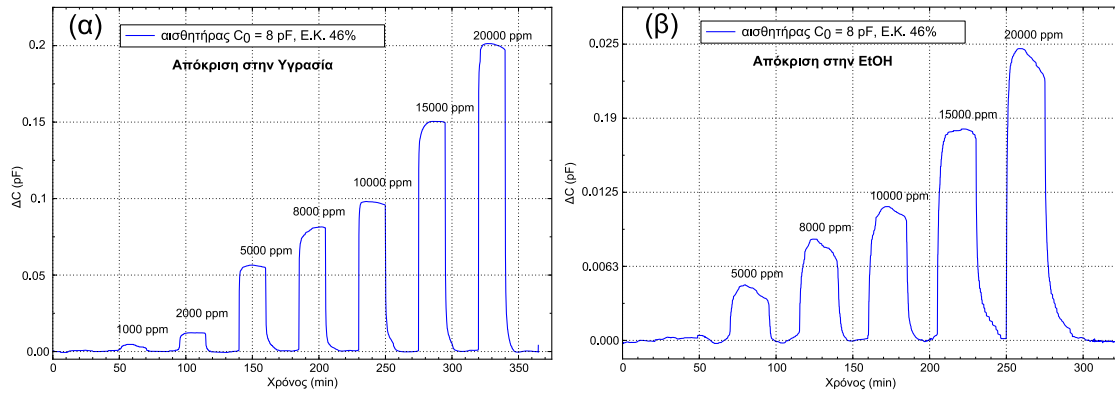


μεμονωμένων νανοσωματιδίων και των κέντρων συσσωμάτωσής τους όπως αυτά απεικονίζονται και στις εικόνες της TEM. Από την άλλη στην περίπτωση των αισθητήρων χαμηλής αντίστασης/υψηλής κάλυψης νανοσωματιδίων, ο αριθμός αγώγιμων μονοπατιών διαμέσου του φιλμ αυξάνεται. Είναι λογικό να υποθέσει κανείς πως όσο λιγότερα είναι τα αγώγιμα κανάλια τόσο πιο σημαντική γίνεται για την συνολική αγωγιμότητα η καταστροφή ή η αύξηση του μήκους του καναλιού για ορισμένα από αυτά εξαιτίας της διόγκωσης του πολυμερούς μια και η αναλογία αγώγιμων προς μη αγώγιμων μονοπατιών μειώνεται. Για χαμηλότερες αντιστάσεις είναι επίσης λογικό πως για την ίδια διόγκωση πολυμερούς η αναλογία αυτή επηρεάζεται λιγότερο έχοντας τον αντίστοιχο αντίκτυπο και στην απόδοση του αισθητήρα. Στις εικόνες 7(α)-(γ) καταγράφονται η δυναμική αλλαγή και η σχετική αλλαγή ($\Delta R/R_0$) της αντίστασης στην υγρασία και στην αιθανόλη για τον αισθητήρα με την καλύτερη απόδοση (31.1 MΩ ή 46% κάλυψη). Η δυναμική απόκριση του αισθητήρα για τα δύο αέρια είναι παρόμοια. Ο αισθητήρας παρουσιάζει χρόνο απόκρισης 16 sec και 3 min (180 sec) στην περίπτωση της υγρασίας και της αιθανόλης αντίστοιχα. Ο χρόνος επαναφοράς του αισθητήρα είναι 32 sec και 5,5 min (330 sec) στην περίπτωση της υγρασίας και της αιθανόλης αντίστοιχα. Ως χρόνος απόκρισης ορίζεται ο χρόνος που χρειάζεται ο αισθητήρας για να φτάσει στο 70% της τελικής τιμής που έχει σε ισορροπία εξαιτίας της παρουσίας ατμών χημικής ουσίας. Σε αυτό το σημείο αξιωματικά σημειωθεί πως όλοι οι αισθητήρες έχουν συντομότερους χρόνους απόκρισης σε σχέση με αυτούς που υλοποιήθηκαν εξολοκλήρου μέσω εκτύπωσης, διευρυμένη κλίμακα μέτρησης (500 ppm κατώτατο όριο ανίχνευσης για αιθανόλη και υγρασία) ενώ εμφανίζουν και βελτιωμένη απόκριση ($\Delta R/R_0$) [13,14]. Τέλος η επανάληψη των πειραμάτων αίσθησης αερίων 6 μήνες μετά την αρχική τους μέτρηση αποκάλυψε μια σταθερή και αξιόπιστη συμπεριφορά μια και οι τρεις αισθητήρες απέκλιναν ελαφρώς από την αρχικά καταγεγραμμένη συμπεριφορά τους [20] όπως φαίνεται στην εικόνα 6(δ). Πιο συγκεκριμένα 10% κατά μέσο όρο μετατόπιση σημειώθηκε για όλη την μετρούμενη κλίμακα συγκεντρώσεων. Παρόλο που αυτή η απόκλιση κρίνεται ως ανεκτή θα μπορούσε να εγείρει ζητήματα σχετικά με την αξιοπιστία των μετρήσεων και άρα και σχετικά με την ακρίβεια του αισθητήρα.

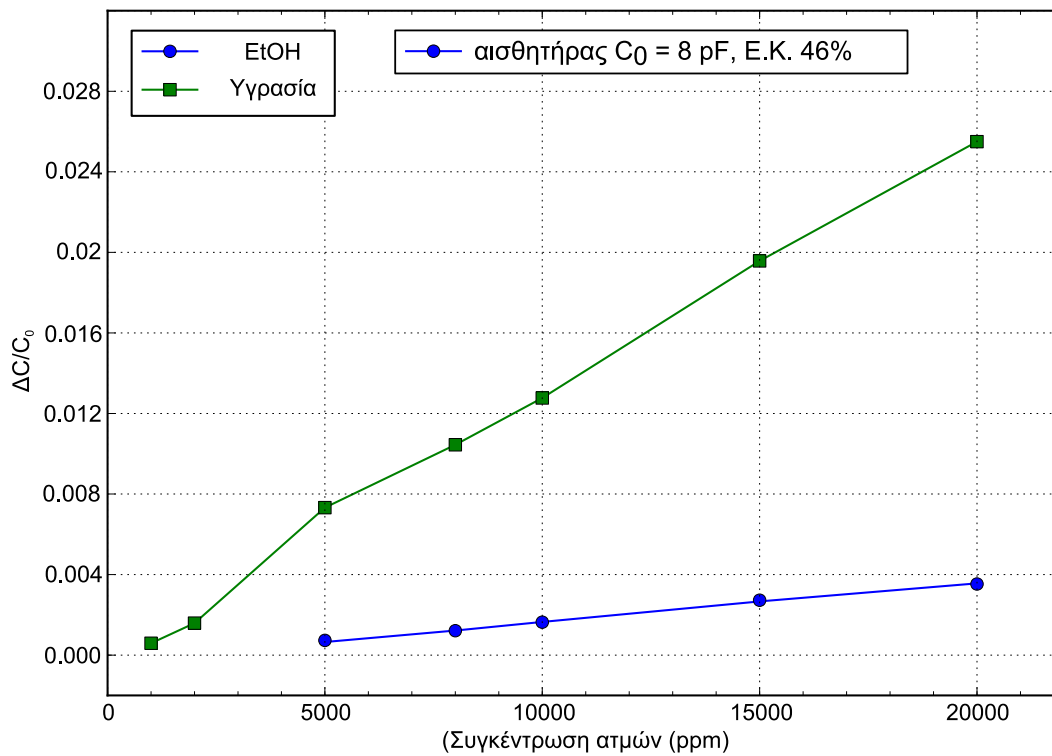


Εικόνα 6. (α) & (β) Δυναμική απόκριση αισθητήρα επιφανειακής κάλυψης 46% (Ε.Κ.) στην υγρασία και την αιθανόλη αντίστοιχα (γ) Σύγκριση σχετικής μεταβολή της αντίστασης παρουσία υγρασίας και αιθανόλης (δ) Επίδραση γήρανσης στην απόκριση του αισθητήρα.

Τις μετρήσεις των αισθητήρων με την καλύτερη απόδοση και με την μεγαλύτερη κλίμακα μέτρησης σαν αισθητήρες αντίστασης ακολούθησαν αυτές της χωρητικότητας. Η αρχή ανίχνευσης με βάση αλλαγές στην χωρητικότητα του αισθητήρα εξηγήθηκαν και στην παράγραφο 2.3 του κεφαλαίου 2 και βασίζονται στην αλλαγή της διηλεκτρικής σταθεράς και την διόγκωση του πολυμερούς κατά την ρόφηση ατμών υγρασίας ή αιθανόλης [21]. Όπως φαίνεται στην εικόνα 7 η χωρητικότητα του αισθητήρα ($C_{0_5\mu m} = 8 \text{ pF}$) αυξάνει όπως άλλωστε αναμένεται (αύξηση της διηλεκτρικής σταθεράς του αισθητήρα τόσο στην περίπτωση της υγρασίας όσο και στην περίπτωση της αιθανόλης). Όπως φαίνεται στην εικόνα 8 η υψηλότερη διηλεκτρική σταθερά της υγρασίας αλλά και η αυξημένη ρόφηση που παρουσιάζει το PHEMA στην υγρασία σε σχέση με την αιθανόλη δίνουν καλύτερη



Εικόνα 7. (α) & (β) Απόκριση αισθητήρα χωρητικότητας σε ατμούς υγρασίας και αιθανόλης αντίστοιχα.



Εικόνα 8. Σύγκριση σχετικής μεταβολή της χωρητικότητας του αισθητήρα παρουσία υγρασίας και αιθανόλης.

χημειο-χωρητική απόκριση. Ο χρόνος απόκρισης του αισθητήρα είναι 15 sec και 2 min (120 sec) για υγρασία και αιθανόλη αντίστοιχα ενώ οι αντίστοιχοι χρόνοι επαναφοράς είναι 20 sec και 1,3 min (78 sec). Ο αισθητήρας παρουσιάζεται

γραμμικός και με κατώτατα όρια ανίχνευσης 1000 ppm για την υγρασία και 5000 ppm για την αιθανόλη. Στην εικόνα 8 καταγράφεται η σχετική μεταβολή της χωρητικότητας του αισθητήρα.

3.2.4 Παρατηρήσεις

Με τις μετρήσεις χημικών αισθητήρων με διαφορετικές επιφανειακές πυκνότητες νανοσωματιδίων εξακριβώθηκε η σχέση ανάμεσα στην ευαισθησία/απόκριση του αισθητήρα και στην πυκνότητα του αγώγιμου στρώματος. Οι αισθητήρες παρουσιάζουν βελτιωμένη απόκριση σε σχέση με τα αποτελέσματα του κεφαλαίου 2 σε αντίθεση με σχετικές αναφορές της βιβλιογραφίας [22]. Πιο συγκεκριμένα παρατηρείται βελτιωμένη απόκριση του αισθητήρα μέσω αλλαγών στο μετρούμενο σήμα της ηλεκτρικής του αντίστασης καθώς και αρκετά πιο μειωμένος χρόνος απόκρισης και επαναφοράς. Επίσης η μετρούμενη κλίμακα συγκεντρώσεων διευρύνθηκε ακόμα περισσότερο με νέα κατώτατα όρια ανίχνευσης 500 ppm για την αιθανόλη και 500 ppm επίσης στην περίπτωση της υγρασίας. Η χρήση ενός περισσότερο ομοιόμορφου και ομογενούς στρώματος νανοσωματιδίων παραγόμενου μέσω της ιοντοβολής της πλατίνας έχει επίδραση στα βασικά χαρακτηριστικά του αισθητήρα.

Στην περίπτωση της λειτουργίας του αισθητήρα σαν αισθητήρα χωρητικότητας παρατηρείται από την άλλη ελαφρώς μειωμένη απόκριση στην περίπτωση της ανίχνευσης τόσο ατμών υγρασίας όσο και αιθανόλης. Η αρχική χωρητικότητα των διατάξεων που χρησιμοποιήθηκαν σαν χημικοί αισθητήρες χωρητικότητας ήταν ίδια ή ελαφρώς μειωμένη σε σχέση με αυτή που παρουσίασαν αντίστοιχοι αισθητήρες ink-jet (με διάκενο ηλεκτροδίων ίσο με 5 μm). Εφόσον αναφερόμαστε πάλι σε αισθητήρα με αντίσταση λίγων M Ω το στρώμα των νανοσωματιδίων δεν μπορεί να είναι υπεύθυνο για την ούτως ή άλλως ανεπαίσθητη μείωση της χωρητικότητας της διάταξης. Αξίζει πάντως κι εδώ να σημειωθεί πως οι πιο αγώγιμοι αισθητήρες των 24,1 k Ω και των 3 k Ω (με διάκενο ηλεκτροδίων ίσο με 5 μm) ακολουθούν την τάση του να εμφανίζουν μειωμένη χωρητικότητα (5 pF) και στις δύο περιπτώσεις.

3.3 Χημικοί αισθητήρες με νανοσωματίδια πλατίνας σε υποστρώματα πολυιμιδίου.

Ακολουθώντας τις ανάγκες της βιομηχανίας για μικροηλεκτρονικές διατάξεις που μπορούν να καλύψουν ολόκληρες προσόψεις κτιρίων ή οροφές κατοικιών [23] ή που μπορούν να φορεθούν καθημερινά σε προϊόντα ένδυσης [24] ή ακόμα και στο ίδιο το ανθρώπινο δέρμα [25], ο ερευνητικός τομέας παγκοσμίως φαίνεται να επικεντρώνεται σε κατασκευές εύκαμπτων ηλεκτρονικών εφαρμογών οι οποίες παράλληλα με την έρευνα βρίσκουν τον δρόμο τους και σε εμπορικές εφαρμογές [26,27]. Διατάξεις υλοποιημένες σε εύκαμπτα υποστρώματα παρουσιάζουν ξεκάθαρα πλεονεκτήματα (για εφαρμογές συγκεκριμένων απαιτήσεων) σε σχέση με τα αντίστοιχα παραδοσιακά υποστρώματα πυριτίου: ακολουθούν την καμπυλότητα επιφανειών, παρουσιάζουν μικρό βάρος και πάχος, είναι οικονομικώς αποδοτικότερες και κατάλληλες για παραγωγή μεγάλης κλίμακας (ανάλογα με την επιλεγμένη μέθοδο κατασκευής), βιολογικώς διασπώμενες και αρκετά συχνά με την δυνατότητα να τυλίγονται και να αποθηκεύονται όταν δεν βρίσκονται σε χρήση. Αυτή η συνεχώς αυξανόμενη ανάγκη για εύκαμπτες και εκτυπώσιμες ηλεκτρονικές διατάξεις οδήγησε σε πρωτοφανές ερευνητικό ενδιαφέρον τόσο για νέα υλικά [28] όσο και για κατασκευαστικές τεχνικές [29]. Ημιαγώγιμα ή αγώγιμα πολυμερή [30], αγώγιμα οξειδία για χρήση σαν ηλεκτρόδια [31] ή οι οργανικοί ημιαγωγοί [32] είναι μόνο μερικά από τα εύκαμπτα νανοδομημένα υλικά που διερευνούνται αυτή τη στιγμή. Από την άλλη το πολυιμιδίο [33], το τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET) [34] και το ναφθαλικό πολυαιθυλένιο (PEN) [35] είναι κάποια από τα υποστρώματα που υπόσχονται να αντικαταστήσουν τα κοινώς χρησιμοποιούμενα σήμερα υποστρώματα πυριτίου ή γυαλιού. Τέλος τα τρανζίστορ [36], οι μη πτητικές μνήμες [37] και τα φωτοβολταϊκά κύτταρα [38] είναι μόνο κάποιες από τις παραδοσιακές συσκευές "πυριτίου" που αντικαθιστούνται από εύκαμπτες.

Στο πεδίο της τεχνολογίας αισθητήρων συγκεκριμένα υπάρχουν πολυάριθμες αναφορές για νέους πρότυπους αισθητήρες που συμβαδίζουν με τις ανάγκες και τις τάσεις της βιομηχανίας για βίο-μιμητικές (bio-mimetic) [39] ή περιβαλλοντικές εφαρμογές [40]. Οι χημικοί αισθητήρες αερίων ιδιαίτερα προσελκύουν μεγάλο

ενδιαφέρον ειδικά για εφαρμογές περιβάλλοντος ή υγείας και από ερευνητική άποψη παρουσιάζουν αυξητικές τάσεις. Μεγάλη προσπάθεια έχει καταβληθεί για να αναπτυχθούν εύκαμπτοι χημικοί αισθητήρες αντίστασης [41-43] ή χωρητικότητας [44,45] που συνηθέστερα αποσκοπούν στο να ανιχνεύσουν υγρασία ή αμμωνία. Συνήθως πάλι για αισθητήρες τέτοιου τύπου οι ερευνητικές ομάδες που τους αναπτύσσουν στοχεύουν σε μια διαδικασία κατασκευής που ενσωματώνει μόνο τεχνικές εκτύπωσης για όλα τα χρησιμοποιούμενα υλικά. Τα υλικά μπορούν να είναι οργανικά, ανόργανα ή και νανοσωματίδια [46] ενώ συχνά οι αισθητήρες αυτοί χρησιμοποιούνται σαν έξυπνες ασύρματες ετικέτες ραδιοσυχνοτήτων χαμηλού κόστους για την ταυτοποίηση και τον έλεγχο ποιότητας προϊόντων (RFID ή cost radio frequency identification tags). Ειδικά στην περίπτωση των RFID tags υπάρχει μεγάλη ανάγκη από την αγορά για "έξυπνες" ετικέτες με χαμηλό κόστος, απλά και κοινά ηλεκτρονικά και με χαμηλή κατανάλωση ισχύος [47].

Στην τρέχουσα παράγραφο θα παρουσιαστεί η διαδικασία κατασκευής ενός χημικού αισθητήρα αερίων. Χημικά ατροποποίητα νανοσωματίδια μέσης διαμέτρου 5 nm παράχθηκαν μέσω ιοντοβολής και εναποτέθηκαν επί εύκαμπτων υποστρωμάτων πολυιμιδίου πάχους 120 μm. Σε συνέχεια των προηγούμενων, 1000 σταγόνες πολυμερούς PHEMA εναποτέθηκαν πάνω από το στρώμα των νανοσωματιδίων μέσω ενός εκτυπωτή ψεκασμού μελάνης. Εκμεταλλευόμενοι την ικανότητα της τεχνικής της ιοντοβολής να ρυθμίζει την επιφανειακή πυκνότητα των νανοσωματιδίων, παράχθηκαν αισθητήρες με διαφορετικές επιφανειακές πυκνότητες νανοσωματιδίων. Τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά κάθε διάταξης παραγόμενης από αυτή την διαδικασία είναι σε άμεση συσχέτιση με την πυκνότητα των νανοσωματιδίων. Αυτή η υβριδική δομή αισθητήρα νανοσωματιδίων/πολυμερούς είναι το αποτέλεσμα της συνεργιστικής δράσης των δύο υλικών (αγωγιμότητα νανοσωματιδίων και επιδεκτικότητα του PHEMA σε ατμούς υγρασίας και αιθανόλης [11]).

Στα προηγούμενα κεφάλαια και παραγράφους του πειραματικού μέρους αυτής της εργασίας έχει ήδη αναφερθεί πως για αισθητήρες κατασκευασμένους σε υποστρώματα πυριτίου, η απόκριση του αισθητήρα εξαρτάται από την πυκνότητα

νανοσωματιδίων καθώς και ότι μια πλήρως εκτυπώσιμη διαδικασία κατασκευής των αισθητήρων είναι δυνατή. Σε αυτή την παράγραφο τα αποτελέσματα αυτά επεκτείνονται μέσω της ενσωμάτωσης υποστρωμάτων πολυιμιδίου στην όλη διαδικασία κατασκευής, σε μία προσπάθεια να αναπτυχθεί μια πιο ανέξοδη εναλλακτική στους συμβατικούς αισθητήρες πυριτίου.

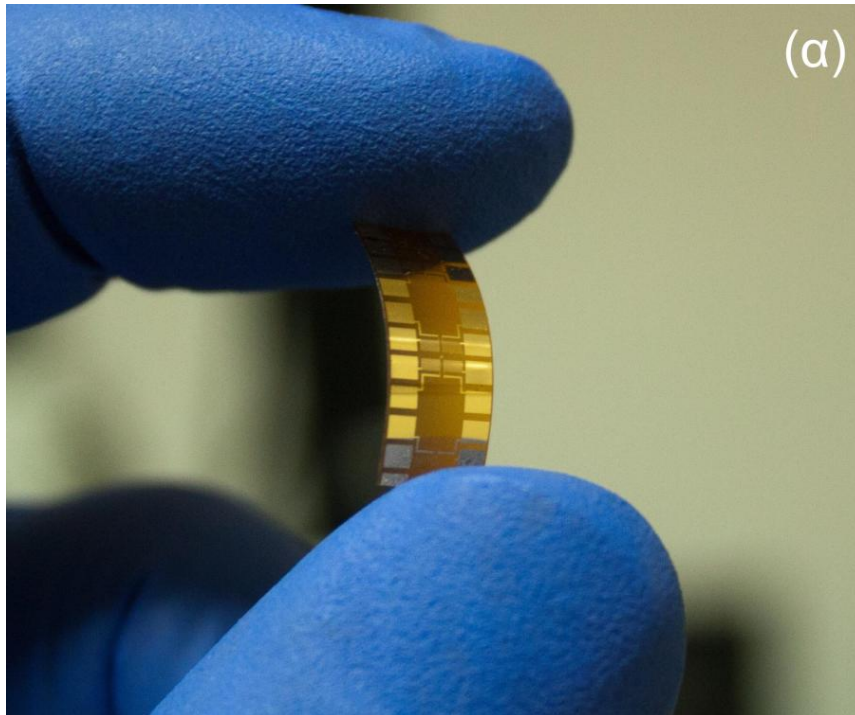
3.3.1 Πειραματικές διαδικασίες.

3.3.1.1 Κατασκευή/χαρακτηρισμός.

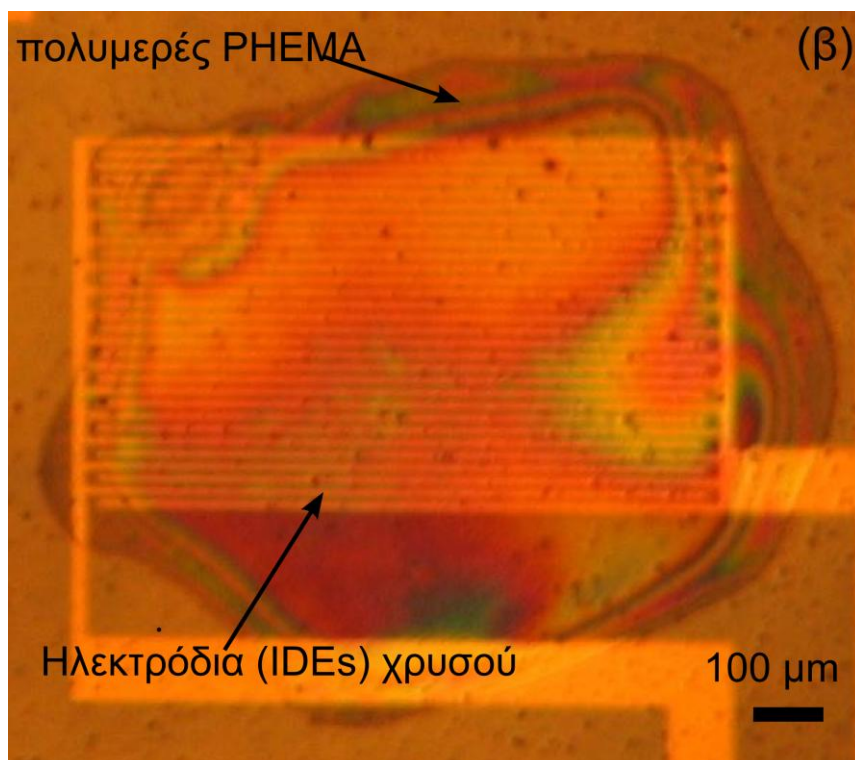
Όλα τα πειράματα κατασκευής των αισθητήρων έγιναν σε θερμοκρασία δωματίου. Φύλλα πολυιμιδίου με πάχος 120 μm και μια επιφανειακή τραχύτητα της τάξης των 0,7-0,8 nm χρησιμοποιήθηκαν για όλα τα πειράματα (εικόνα 9(β)). Οι διαδικασίες κατασκευής των ηλεκτροδίων χρυσού ήταν πανομοιότυπες με αυτές της παραγράφου 3.2.1 και έδωσαν ηλεκτρόδια πάχους όχι μεγαλύτερου από 100 nm και με διάκενο ηλεκτροδίων 10 μm και 5 μm. Νανοσωματίδια πλατίνας διαμέτρου 5 nm παράχθηκαν μέσω ιοντοβολής [13] όπως περιγράφηκε στην παράγραφο 3.2.1. Υπενθυμίζεται πως η παραγωγή νανοσωματιδίων μέσω ιοντοβολής μεταλλικών στόχων επιτρέπει έλεγχο του μεγέθους των νανοσωματιδίων (απόσταση στόχου-υποστρώματος εναπόθεσης), της ροής των νανοσωματιδίων (προσαρμογή ροής αργού, τάσης επιτάχυνσης ιόντων) και της επιφανειακής συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων (εξαρτώμενη από τον χρόνο εναπόθεσης).

Το πολυμερές PHEMA εκτυπώθηκε πάνω από το στρώμα των νανοσωματιδίων όπως περιγράφηκε στην παράγραφο 3.2.1

Οι οριστικοποιημένες διατάξεις χαρακτηρίστηκαν μέσω μετρήσεων οπτικού μικροσκοπίου, μετρήσεις ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) και μετρήσεις ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (TEM). Οι μετρήσεις ηλεκτρικού χαρακτηρισμού αλλά και οι μετρήσεις χαρακτηρισμού των αισθητήρων έγιναν όπως περιγράφηκαν στην παράγραφο 3.2.1.



Εικόνα 9. (α) οπτική εικόνα χημικού αισθητήρα επί υποστρώματος πολυιμιδίου. Είναι διακριτά τα ενδο-διαπλεκόμενα ηλεκτρόδια χρυσού. (β) Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου στην οποία είναι διακριτό το στρώμα πολυμερούς PHEMA.



3.3.1.2 Πειραματικές προκλήσεις

Κατά την διάρκεια της εκτύπωσης του πολυμερούς μέσω του εκτυπωτή ψεκασμού μελάνης στα υποστρώματα πολυιμιδίου έγινε φανερό πως η χημική κατεργασία των υποστρωμάτων έπαιξε ένα κρίσιμο ρόλο για την δομική ποιότητα του πολυμερικού στρώματος. Πιο συγκεκριμένα καθόριζε την ποιότητα των ιχνών του πολυμερούς και την ανεξέλεγκτη ή μη εξάπλωση του πολυμερούς στα υποστρώματα πολυιμιδίου. Κοινές τεχνικές για την επιφανειακή επεξεργασία επιφανειών είναι η επεξεργασία μέσω πλάσματος, η τεχνική corona και η χημική κατεργασία του υποστρώματος [48]. Όπως μπορεί κανείς να δει στην εικόνα 9(β) ο στόχος της εκτύπωσης μέσω του εκτυπωτή ψεκασμού μελάνης είναι να καλύψει με σχετική ομοιογένεια την ενεργή επιφάνεια του αισθητήρα (ενδο-διαπλεκόμενα ηλεκτρόδια) με το πολυμερές PHEMA. Αυτό δεν ήταν δυνατό (ανεξέλεγκτη εξάπλωση πολυμερούς) αν η επιφάνεια των υποστρωμάτων δεν είχε προηγουμένως καθαριστεί διεξοδικά μέσω καθαρισμού ακετόνης σε λουτρό υπερήχων και στην συνέχεια μέσω καθαρισμού με προπανάλη και αποσταγμένο νερό. Μεγάλη σημασία έχει επίσης η ομαλότητα (κατά πόσο το δείγμα είναι επίπεδο ή όχι) της επιφάνειας του υποστρώματος. Για αυτόν ακριβώς τον λόγο όλα τα υποστρώματα πολυιμιδίου κολλήθηκαν σε άκαμπτα και επίπεδα πλαστικά υποστρώματα πριν την εκτύπωση του πολυμερούς.

Ένα ακόμα ζήτημα ανέκυψε όταν έγινε προσπάθεια να ενωθούν οι απολήξεις των ηλεκτροδίων των αισθητήρων με την πλακέτα μέτρησης των αισθητήρων μέσω ενός wire bonder υπερήχων. Το εύκαμπτο και εύπλαστο των υποστρωμάτων απέτρεψε την κόλληση του χρυσού σύρματος στην επιφάνεια των χρυσών ηλεκτροδίων. Το ζήτημα αυτό παρακάμφθηκε με την ανάπτυξη μιας ειδικής πλακέτας μέτρησης τυπωμένου κυκλώματος στην οποία μεταλλικές ακίδες-ακροδέκτες, σταθερά προσκολλημένες στην πλακέτα, είχαν προσανατολιστεί κατάλληλα με τα ηλεκτρόδια των αισθητήρων. Με αυτό τον τρόπο εξασφαλίστηκε μηχανικά η επαφή των αισθητήρων με τις ακίδες.

3.3.2 Αποτελέσματα μέτρησης χημικών αισθητήρων.

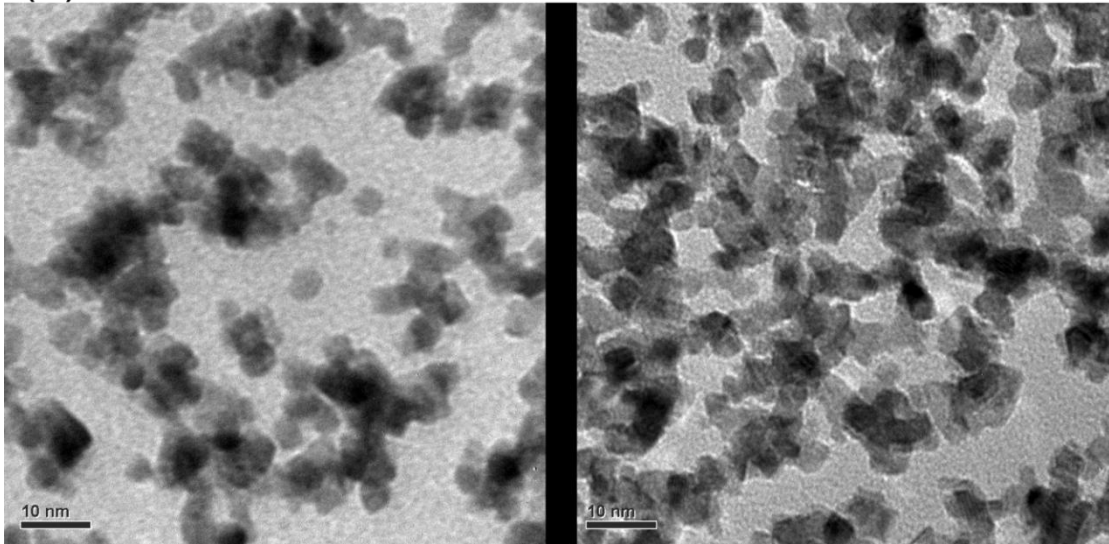
Όπως αναφέρθηκε και στις παραγράφους που αφορούσαν τους χημικούς αισθητήρες σε υποστρώματα πυριτίου και στην περίπτωση των υποστρωμάτων πολυιμιδίου τα νανοσωματίδια, τα οποία δημιουργούνται από την συμπύκνωση αποσπασμένων ατόμων πλατίνας, σχηματίζουν ασύμμετρες αλλά όχι τυχαίες δομές. Η εικόνα 10(α) αποκαλύπτει τον σχηματισμό πυρήνων νανοσωματιδίων κατά την εναπόθεση νανοσωματιδίων μέσω της τεχνικής της ιοντοβολής. Η πλειοψηφία των νανοσωματιδίων καταφθάνοντας στο υπόστρωμα σχηματίζει τέτοια κέντρα τα οποία σταδιακά, με την πάροδο του χρόνου της εναπόθεσης, αυξάνουν σε διάμετρο.

Τροποποιώντας τον χρόνο εναπόθεσης της ιοντοβολής κατασκευάστηκαν τρεις οικογένειες διαφορετικών αισθητήρων. Για να καταδειχθεί για μια ακόμα φορά η αυξημένη ευαισθησία που παρέχεται από την μειωμένη ενδο-απόσταση των δακτύλων των ηλεκτροδίων οι δύο πρώτες οικογένειες αποτελούνται από δύο αισθητήρες (με διάκενα ηλεκτροδίων 10 και 5 μm) ενώ ο τρίτος αισθητήρας κατασκευάστηκε με ένα διάκενο ηλεκτροδίου ίσο με 5 μm . Η αρχική αντίσταση (R_0) των αισθητήρων του πρώτου γκρουπ ήταν 35 Ω και 50 Ω για ηλεκτρόδια διάκενου 5 και 10 μm αντίστοιχα ενώ η επιφανειακή κάλυψη των νανοσωματιδίων ήταν 68%. Για το δεύτερο γκρουπ αισθητήρων προέκυψαν αντιστάσεις 400 Ω και 6 k Ω πάλι για ηλεκτρόδια 5 και 10 μm αντίστοιχα και επιφανειακή κάλυψη της τάξης του 58%. Τέλος ο τρίτος αισθητήρας με την εσκεμμένη επιλογή ενός διάκενου ηλεκτροδίων της τάξης των 5 μm εμφάνισε αντίσταση 566 k Ω και είχε επιφανειακή κάλυψη νανοσωματιδίων 49%. Οι αντιστάσεις όλων των αισθητήρων μετρήθηκαν σε εύρος τάσης από -1 V έως και 1 V.

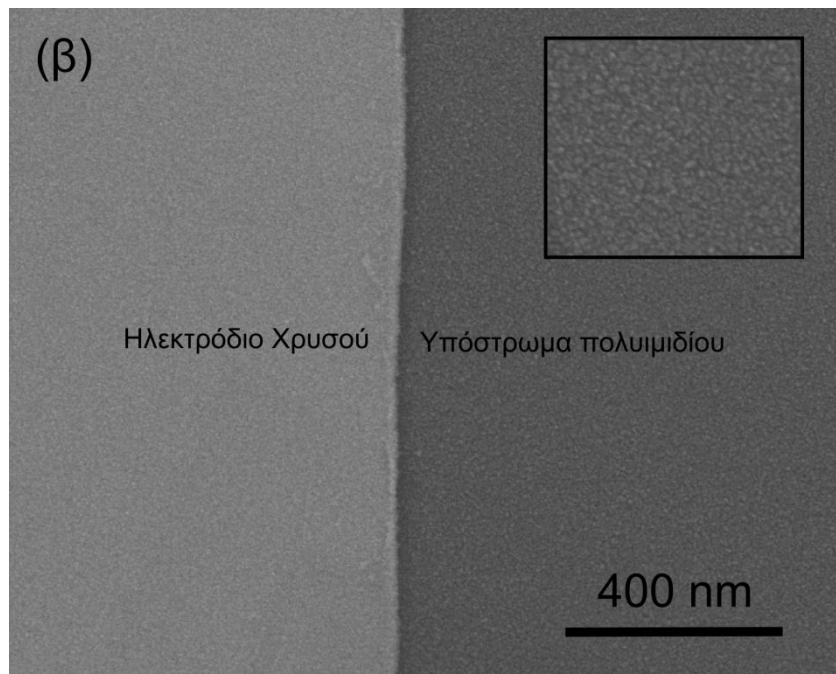
Η εμπειρία της προηγούμενης παραγράφου (όπως και του κεφαλαίου 2) έδειξε πως επιλέγοντας ποικίλες επιφανειακές πυκνότητες νανοσωματιδίων, για αισθητήρες

(α) $R_0 = 566 \text{ k}\Omega$, Ε.Κ. 49%

$R_0 = 400 \Omega$, Ε.Κ. 68%



Εικόνα 10. (α) Εικόνες TEM υψηλής μεγέθυνσης για δύο αισθητήρες με διαφορετική επιφανειακή κάλυψη (Ε.Κ.) νανοσωματιδίων και συνεπώς διαφορετική αντίσταση. (β) Εικόνα SEM αντίστοιχου αισθητήρα πολυιμιδίου,

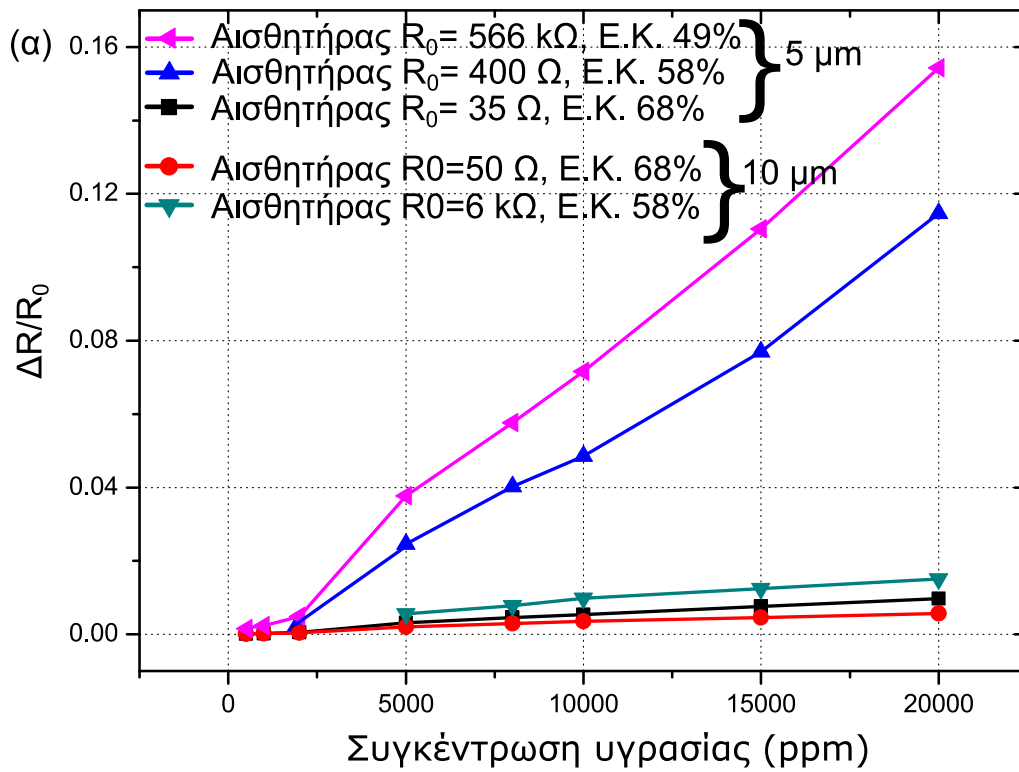


που παραμορφώνονται εξαιτίας της διόγκωσης της περιβάλλουσας τους πολυμερικής μήτρας, κανείς μπορεί να παράγει αισθητήρες με διαφορετικές αποκρίσεις. Πιο συγκεκριμένα ενδιάμεσες συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων, που έχουν δηλαδή αντίσταση της τάξης των εκατοντάδων $\text{k}\Omega$, παράγουν αισθητήρες με

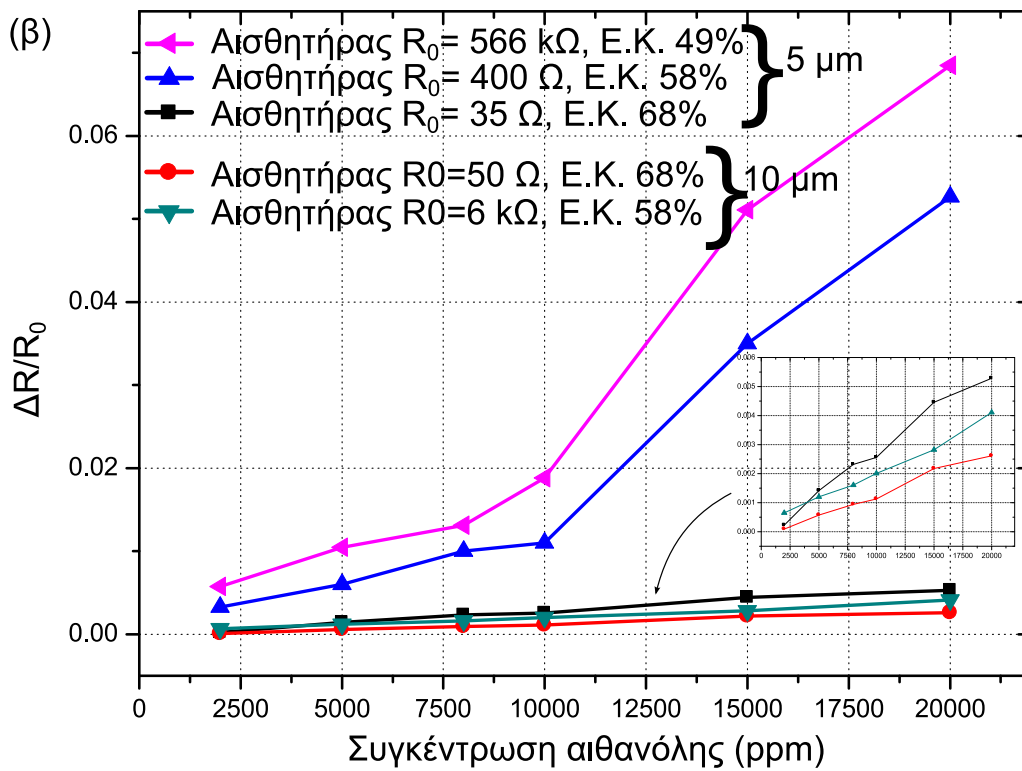
αυξημένη απόδοση. Αυτή η βέλτιστη απόδοση των αισθητήρων συνδέεται με την επιφανειακή κάλυψη των νανοσωματιδίων και με τον αριθμό των αγώγιμων μονοπατιών που δημιουργούνται διαμέσου του φιλμ των νανοσωματιδίων. Για αισθητήρες με αντίσταση της τάξης των εκατοντάδων MΩ τέτοια μονοπάτια είναι σπάνια και η ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται για την μεταφορά φορτίου ανάμεσα σε δυο γειτονικά νανοσωματίδια (ή συμπλέγματα νανοσωματιδίων) είναι απαγορευτική. Από την άλλη ένας αισθητήρας που παρουσιάζει χαμηλή αντίσταση (λίγα Ω) είναι λογικό να υποθεθεί πως διατρέχεται από πολυάριθμα αγώγιμα μονοπάτια νανοσωματιδίων (τα οποία μάλιστα σχηματίζουν ένα φιλμ το οποίο φαίνεται να προσπερνά την διαστάση του φύση και να μετακινείται προς μία τρισδιάστατη χωροταξικά δομή) και συνεπώς εμφανίζει μειωμένη απόκριση. Το γεγονός πως το φιλμ των νανοσωματιδίων συμπεριφέρεται οριακά σαν μεταλλικό φιλμ (σημειώνεται πως στον αισθητήρα των 5 μm και με αντίσταση 35 Ω, αντιστοιχεί μια ειδική αντίσταση ίση με $\rho_{\text{Nanoparticles}} = 1 \times 10^{-8} \Omega \text{ m}$ όταν αυτή της bulk πλατίνας είναι περίπου ίση με $\rho_{\text{bulk}} = 1 \times 10^{-7} \Omega \text{ m}$) σημαίνει πως χαρακτηρίζεται από ιδιαίτερα χαμηλό περιορισμό και εντοπισμό ηλεκτρονίων (electron confinement) και η "καταστροφή" ορισμένων αγώγιμων μονοπατιών εξαιτίας της παραμόρφωσης του νανοσωματιδιακού φιλμ μπορεί να αντικατασταθεί από έναν ουσιαστικά απεριόριστο αριθμό άλλων. Με αυτά τα συμπεράσματα κατά νου ο τρίτος αισθητήρας σχεδιάστηκε με διάκενο ηλεκτροδίου ίσο με 5 μm και με αντίσταση της τάξης των εκατοντάδων kΩ.

Στην εικόνα 11 καταγράφεται η απόκριση της αντίστασης όλων των ομάδων των αισθητήρων για ατμούς υγρασίας και αιθανόλης. Ο αισθητήρας των 566 kΩ εμφανίζεται να υπερτερεί ξεκάθαρα σε σχέση με τους ομόλογούς του αισθητήρες των 5 μm αλλά και των 30 μm. Αξίζει να σημειωθεί πως οι αισθητήρες εμφάνισαν ένα κατώτατο όριο ανίχνευσης στην περίπτωση της υγρασίας ίσο με 500 ppm το οποίο είναι και το κατώτατο που είχε επιτευχθεί στην περίπτωση αισθητήρων σε υποστρώματα πυριτίου.

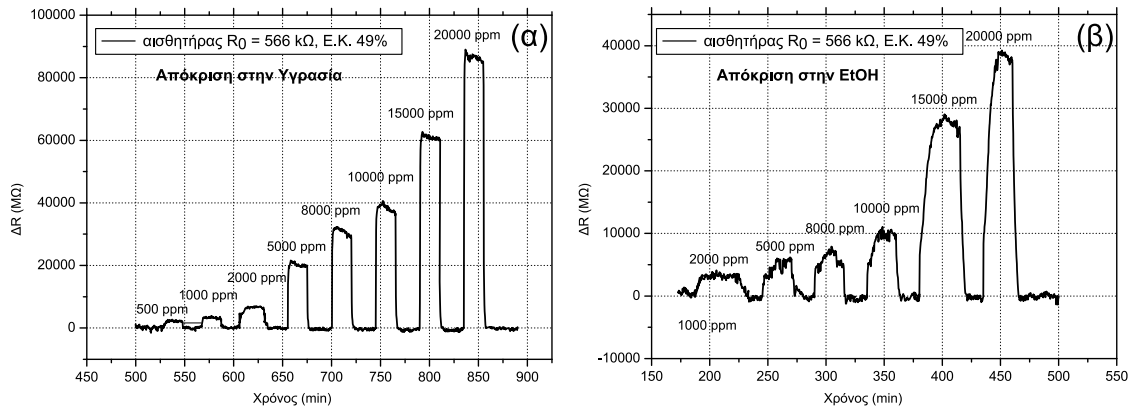
Στην εικόνα 12(α) και 12(β) καταγράφεται η δυναμική απόκριση (ΔR) στην αντίσταση του αισθητήρα παρουσία ατμών υγρασίας και αιθανόλης. Η ποσοστιαία



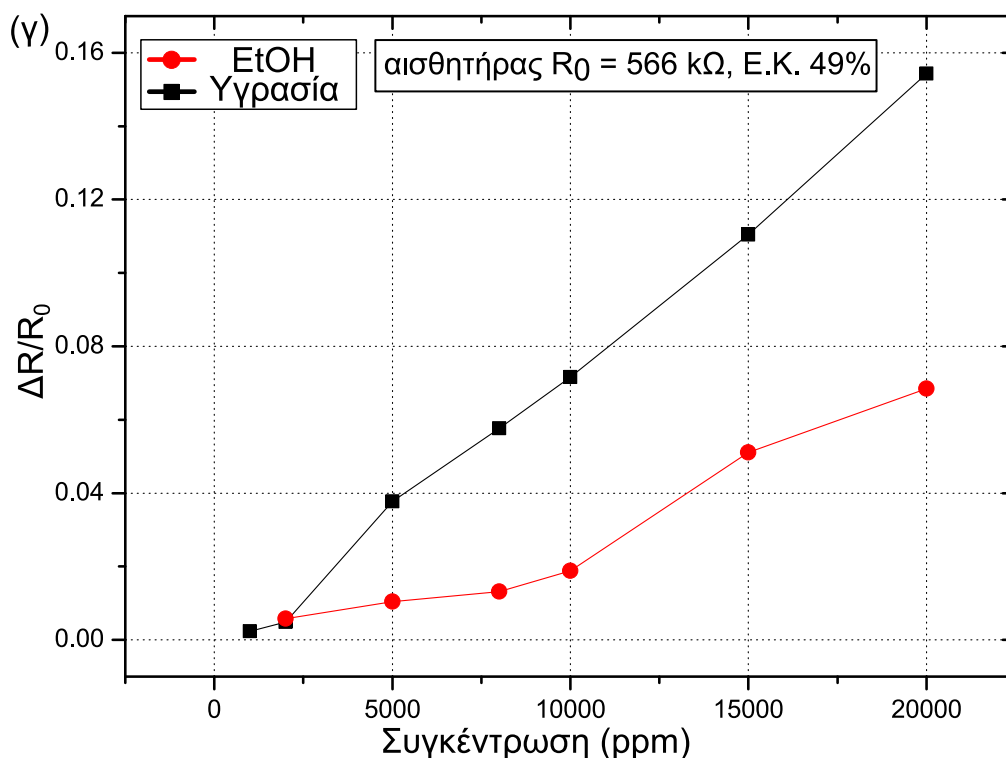
Εικόνα 11. (α) Απόκριση αισθητήρων μεταβλητής επιφανειακής κάλυψης νανοσωματιδίων (Ε.Κ.) και μεταβλητού διάκενου ηλεκτροδίων (5 μm και 10 μm) σε ατμούς υγρασίας. (β) Απόκριση σε ατμούς αιθανόλης.



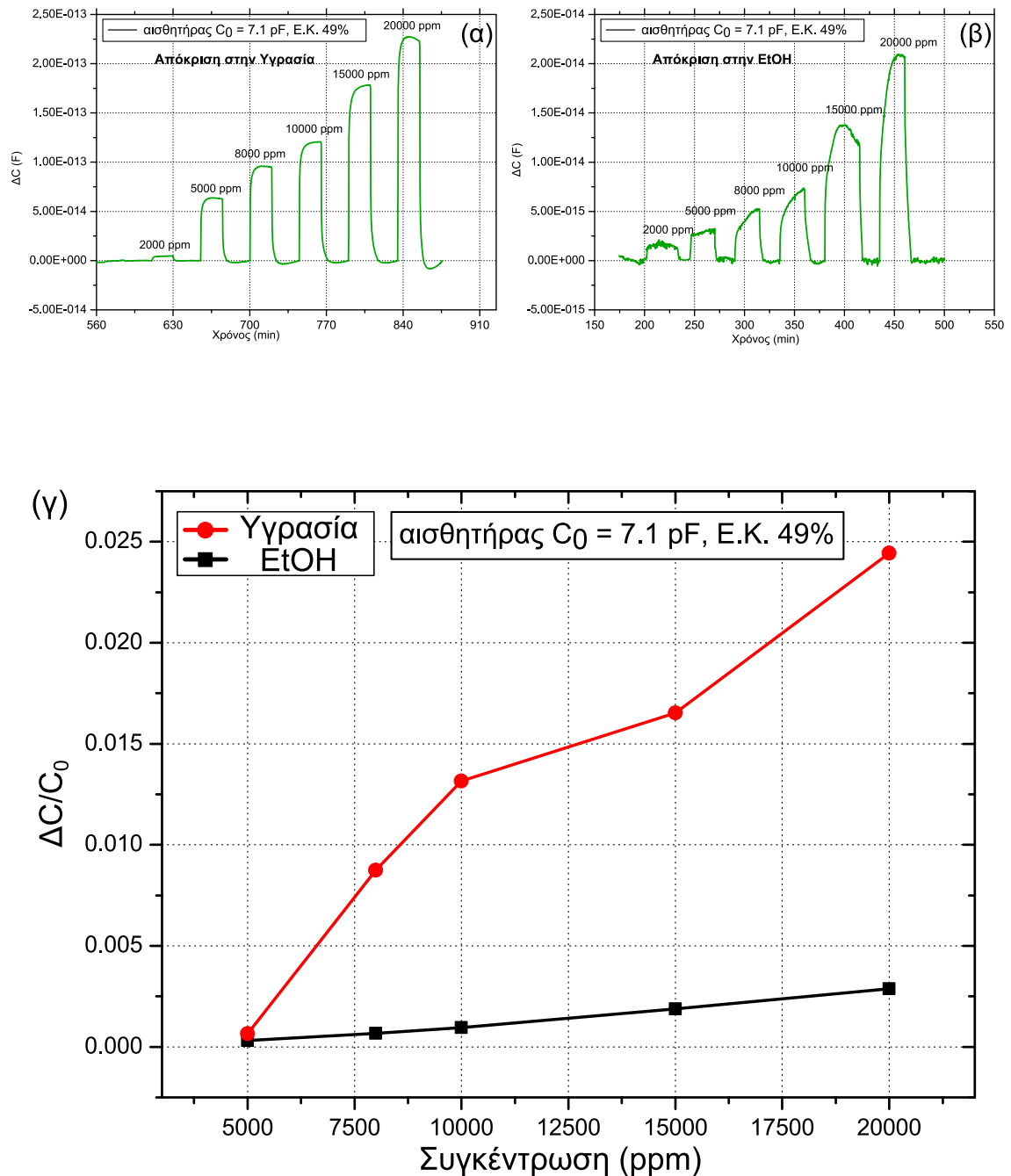
αλλαγή στην αντίσταση ($\Delta R/R_0$) φαίνεται στην εικόνα 12(γ). Ο αισθητήρας χαρακτηρίζεται από έναν χρόνο απόκρισης ίσο με 14 sec στην περίπτωση της υγρασίας και 240 sec (4 min) στην περίπτωση της αιθανόλης. Ο χρόνος επαναφοράς του αισθητήρα είναι 115 (1,92 min) sec και 400 (6,7 min) για υγρασία και αιθανόλη αντίστοιχα. Ως χρόνος απόκρισης ορίζεται ο χρόνος που χρειάζεται ο αισθητήρας για να φτάσει στο 70% της τελικής τιμής που έχει σε ισορροπία εξαιτίας της



Εικόνα 12. (α) & (β) Δυναμική απόκριση αισθητήρα επιφανειακής κάλυψης 46% (Ε.Κ.) στην υγρασία και την αιθανόλη αντίστοιχα (γ) Σύγκριση σχετικής μεταβολή της αντίστασης παρουσία υγρασίας και αιθανόλης



παρουσίας ατμών χημικής ουσίας. Επιτεύχθηκε επίσης μια εκτεταμένη κλίμακα μέτρησης συγκεντρώσεων (500 ppm έως και 20000 ppm για την υγρασία και 2000 ppm έως 20000 ppm για την αιθανόλη).



Εικόνα 13. (α) & (β) Δυναμική μεταβολή της χωρητικότητας του αισθητήρα με επιφανειακή κάλυψη (Ε.Κ) νανοσωματιδίων ίση με 49%. (γ) Σχετική μεταβολή της χωρητικότητας.

Συγκρίνοντας τον εύκαμπτο αισθητήρα με την καλύτερη απόδοση (566 kΩ) με τον αντίστοιχο του πυριτίου, είναι ξεκάθαρο πως ο αισθητήρας πυριτίου υπερτερεί σε όρους ποσοστιαίας αλλαγής της αντίστασής του για δεδομένες συγκεντρώσεις ατμών είτε υγρασίας είτε αιθανόλης (π.χ. για 20000 ppm υγρασίας ο αισθητήρας πολυιμιδίου δίνει $\Delta R/R_0$ ίση με 15,5% ενώ ο αισθητήρας πυριτίου έχει μια αλλαγή της τάξης του 42%). Σε κάθε περίπτωση και οι δύο αισθητήρες είναι ικανοί να ανιχνεύσουν την ίδια κλίμακα συγκεντρώσεων (500 ppm-20000 ppm για την υγρασία και 2000 ppm – 20000 ppm για την περίπτωση της αιθανόλης).

Μετά την αξιολόγηση των αισθητήρων ως χημικοί αισθητήρες αντίστασης ο αισθητήρας με την καλύτερη απόδοση (566 kΩ) δοκιμάστηκε ενδεικτικά και σαν χημικός αισθητήρας χωρητικότητας. Η αρχική χωρητικότητα του αισθητήρα ήταν ίση με: $C_0 = 7,1$ pF. Στην εικόνα 13(α) και (β) φαίνεται η απόκριση του αισθητήρα σε ατμούς υγρασία και αιθανόλης. Ο αισθητήρας έχει χρόνο απόκρισης ίσο με 22 sec και 79 sec (1.32 min) στην περίπτωση της υγρασίας και της αιθανόλης αντίστοιχα. Ως χρόνος απόκρισης ορίζεται ο χρόνος που χρειάζεται ο αισθητήρας για να φτάσει στο 70% της τελικής τιμής που έχει σε ισορροπία εξαιτίας της παρουσίας ατμών χημικής ουσίας. Ο χρόνος επαναφοράς του αισθητήρα είναι 349 sec (5,82 min) για την υγρασία και 456 sec (7,6 min) στην περίπτωση της αιθανόλης. Ο αισθητήρας ανίχνευσε συγκεντρώσεις από 2000 ppm έως και 20000 ppm τόσο στην περίπτωση της υγρασίας όσο και στην περίπτωση της αιθανόλης.

3.3.3 Παρατηρήσεις

Στην παράγραφο αυτή διερευνήθηκε η δυνατότητα επέκτασης της κατασκευής αισθητήρων μεταβλητής επιφανειακής πυκνότητας νανοσωματιδίων σε εύκαμπτα υποστρώματα πολυιμιδίου. Η δυνατότητα εφαρμογής της υφιστάμενης τεχνολογίας σε εύκαμπτα υποστρώματα παρουσιάζει ενδιαφέρον τόσο από άποψη κόστους όσο και για την χρήση της σε συγκεκριμένες εφαρμογές όπως παρουσιάστηκαν και από την σχετική βιβλιογραφία.

Το επεκτάσιμο της πειραματικής τεχνικής αποδείχτηκε στην παράγραφο παρουσίασης των πειραματικών αποτελεσμάτων με την παρατήρηση πως οι χημικοί αισθητήρες αντίστασης πολυιμιδίου εμφανίζουν σημαντικά μειωμένη απόδοση σε σχέση με τους αντίστοιχους πυριτίου. Αυτό συμβαίνει παρά την επιλογή της βέλτιστης επιφανειακής πυκνότητας νανοσωματιδίων (σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παραγράφου 3.2) και όπως φάνηκε από μετρήσεις μικροσκοπίας ατομικής δύναμης δεν μπορεί να αποδοθεί στην τραχύτητα του πολυιμιδίου το οποίο εμφανίζει μικρή τραχύτητα (RMS roughness: 0.7-0.8 nm). Η μειωμένη απόκριση των αισθητήρων πολυιμιδίου χρήζει περισσότερης διερεύνησης σε κάθε περίπτωση μια και δεν έχει διερευνηθεί στην υπάρχουσα βιβλιογραφία. Σε αντίστοιχα αποτελέσματα για αισθητήρες παραμόρφωσης υλοποιημένους σε εύκαμπτα υποστρώματα ή σε υποστρώματα πυριτίου οι αισθητήρες εμφανίζονται να μην επηρεάζονται από την επιλογή υποστρώματος αλλά περισσότερο από την επιλογή των υλικών υλοποίησης του αισθητήρα [49]. Τέλος όσον αφορά την απόδοση των διατάξεων ως αισθητήρες χωρητικότητας αξίζει να σημειωθεί πως η παρόμοια αρχική χωρητικότητα των διατάξεων εύκαμπτων υποστρωμάτων σε σχέση με τους αντίστοιχους αισθητήρες πυριτίου, δίνει και παρόμοια χημειοχωρητική απόκριση συγκριτικά με τα αποτελέσματα της παραγράφου 3.2.3. Αυτό σε ένα βαθμό αναμένεται μια και η αλλαγή από υποστρώματα πυριτίου σε αυτά του πολυιμιδίου δεν αναμένεται να επηρεάσει την συνεισφορά του υποστρώματος στην συνολική χωρητικότητα του αισθητήρα λόγω της παρόμοιας σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς οξειδίου του πυριτίου και πολυιμιδίου ($\epsilon_{\text{SiO}_2} = 3,9$ και $\epsilon_{\text{polyim.}} = 3,5$ στο 1 MHz). Σε κάθε περίπτωση αξίζει να σημειωθεί πως οι όποιες διαφορές στην απόκριση της χωρητικότητας των αισθητήρων μπορούν να οφείλονται σε ανομοιομορφίες του στρώματος του πολυμερούς και στον διαφορετικό βαθμό κάλυψης των δυναμικών γραμμών, όπως ορίζονται από την γεωμετρία των ηλεκτροδίων και από το πολυμερές. Στην περίπτωση των αισθητήρων πολυιμιδίου παρά όλα αυτά το πάχος του πολυμερούς βρέθηκε να είναι ανάλογο με αυτό που προέκυψε και για αισθητήρες κατασκευασμένων επί υποστρωμάτων πυριτίου (300-500 nm).

3.4 Γενικά συμπεράσματα

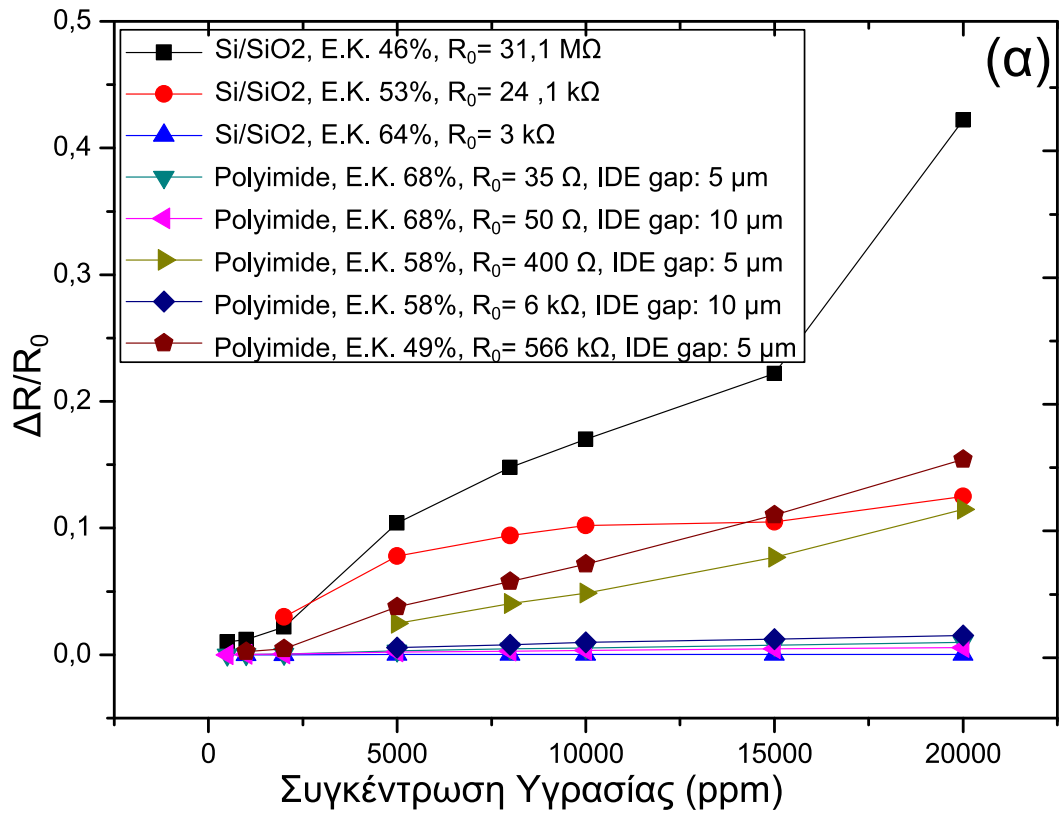
Συνοπτικά στο παρών κεφάλαιο επιχειρήθηκε η κατασκευή χημικών αισθητήρων αντίστασης (πρωτίστως) και χωρητικότητας μέσω της φυσικής εναπόθεσης μεταλλικών νανοσωματιδίων πλατίνας από ένα σύστημα ιοντοβολής. Μελετήθηκε η επίδραση της πυκνότητας του νανοσωματιδιακού σώματος στην απόκριση του αισθητήρα, βελτιώνοντας τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά των χημικών αισθητήρων αντίστασης που είχαν κατασκευαστεί πλήρως μέσω εκτύπωσης (κεφάλαιο 2). Τέλος μελετήθηκε η δυνατότητα επέκτασης της κατασκευής χημικών αισθητήρων σε εύκαμπτα υποστρώματα πολυιμιδίου η οποία επιβεβαίωσε πάλι την επίδραση του στρώματος των νανοσωματιδίων στην απόδοση του αισθητήρα. Στην εικόνα 14 παρουσιάζονται σε κοινά διαγράμματα οι ποσοστιαίες μεταβολές στην απόκριση όλων των αισθητήρων αντίστασης (14(α)) και χωρητικότητας (14(β)), όπως παρουσιάστηκαν στο συγκεκριμένο κεφάλαιο. Στους πίνακες 1-4 δίνονται τα συγκεντρωτικά χαρακτηριστικά και αποτελέσματα αίσθησης αερίων για τους αισθητήρες αντίστασης και χωρητικότητας αντίστοιχα.

Συμπερασματικά:

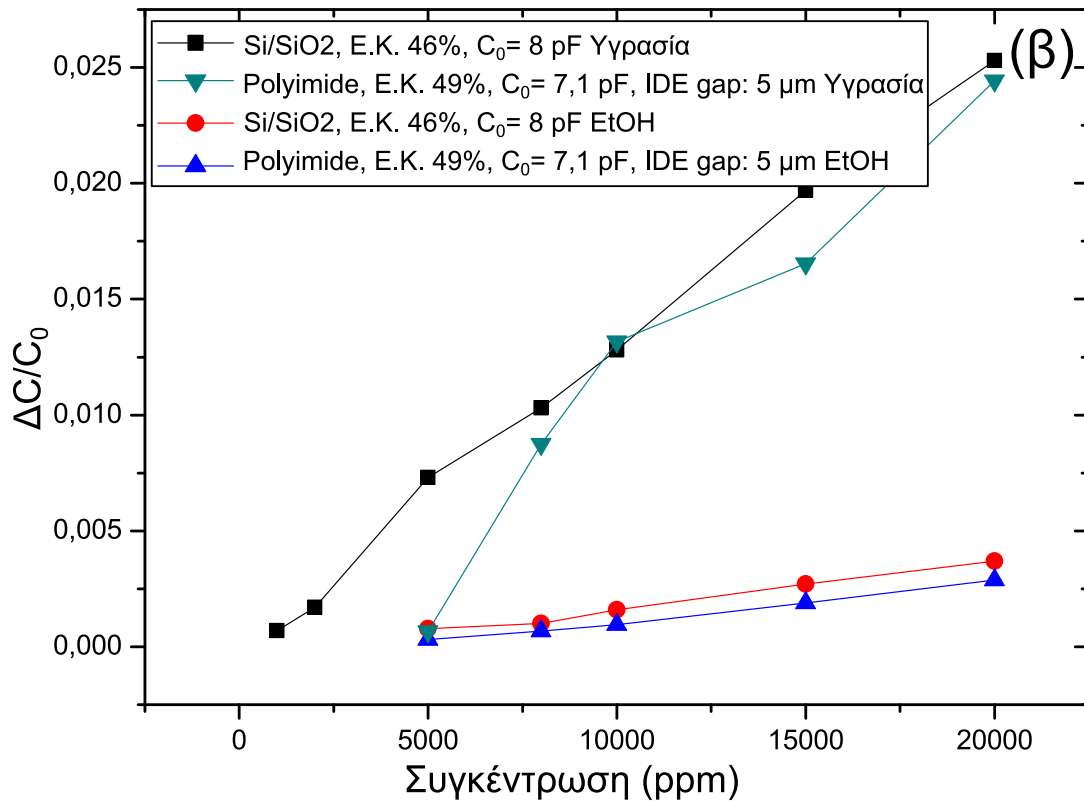
- Επιτεύχθηκε η άμεση συσχέτιση της επιφανειακής πυκνότητας των νανοσωματιδίων και άρα της αγωγιμότητάς τους με την απόκριση/απόδοση του αισθητήρα. Ο χρόνος εναπόθεσης των νανοσωματιδίων είναι η κρίσιμη πειραματική παράμετρος που καθορίζει την αγωγιμότητα των διατάξεων
- Αισθητήρες με αντίσταση της τάξης των εκατοντάδων $k\Omega$ ή των λίγων $M\Omega$ ή με επιφανειακή κάλυψη νανοσωματιδίων της τάξης του 46% (πυρίτιο) και 49% (πολυιμίδιο), αποτελούν την βέλτιστη επιλογή αισθητήρα με κριτήριο την μέγιστη δυνατή απόκριση.
- Τα χαρακτηριστικά των αισθητήρων (απόκριση παρουσία ατμών υγρασίας και αιθανόλης, χρόνοι απόκρισης και επαναφοράς, εύρος μετρούμενων συγκεντρώσεων) βελτιώθηκαν σημαντικά σε σχέση με τους πλήρως εκτυπώσιμους αισθητήρες του κεφαλαίου 2 και σε αντίθεση με σχετικές αναφορές στην βιβλιογραφία [22]. Αξίζει να σημειωθεί επίσης πως οι χρόνοι

απόκρισης και επαναφοράς των αισθητήρων συμφωνούν με τους αντίστοιχους χρόνους που απαιτούνται ώστε το πολυμερές να διογκωθεί στο 70% της συνολικής του διόγκωσης λόγω ρόφησης ατμών υγρασίας και αιθανόλης (σύμφωνα με μετρήσεις φασματοσκοπίας ανάκλασης λευκού φωτός, WLRS)

- Η αλλαγή από το υπόστρωμα πυριτίου στο εύκαμπτο υπόστρωμα πολυιμιδίου έγινε χωρίς να επηρεάσει σε σημαντικό βαθμό την διαδικασία κατασκευής του αισθητήρα
- Η υιοθέτηση του υποστρώματος πολυιμιδίου επιτρέπει τον σχεδιασμό ενός αισθητήρα με μειωμένο κόστος κατασκευής και με πλεονέκτημα σε αντίστοιχες εφαρμογές, με τον αισθητήρα ωστόσο να υστερεί σε θέματα απόκρισης όταν συγκριθεί με τους αισθητήρες πυριτίου. Είναι δυνατή η ανίχνευση του ίδιου εύρους συγκεντρώσεων όπως και στην περίπτωση του πυριτίου.
- Η επίδραση της επιφανειακής πυκνότητας/αγωγιμότητας των νανοσωματιδίων στην απόκριση των αισθητήρων επιβεβαιώνεται και στην περίπτωση του πολυιμιδίου.



Εικόνα 14. Συγκεντρικά αποτελέσματα ποσοστιαίας μεταβολής της αντίστασης (α) και της χωρητικότητας (β) των διαφορετικών αισθητήρων όπως παρουσιάστηκαν στο παρόν κεφάλαιο.



Αισθητήρας	Κάλυψη (%)	Διάκενο IDE (μm)	Αντίσταση (ΜΩ)	Υπόστρωμα
#1	46	5	31,1	SiO ₂
#2	53	5	0,0241	SiO ₂
#3	64	5	0,003	SiO ₂
#4	49	5	0.566	Polyimide
#5	58	5	400 x 10 ⁻⁶	Polyimide
#6	58	10	0.006	Polyimide
#7	68	5	35 x 10 ⁻⁶	Polyimide
#8	68	10	50 x 10 ⁻⁶	Polyimide

Πίνακας 1. Κατασκευαστικά χαρακτηριστικά αισθητήρων αντίστασης.

Αισθητήρας	τ Απόκρισης(sec)		τ επαναφοράς(sec)		Range συγκεντρώσεων	
	H ₂ O	EtOH	H ₂ O	EtOH	H ₂ O (kppm)	EtOH (ppm)
#1	16	180	32	330	0.5-20	0.5-20
#2	>>	>>	>>	>>	2-20	2-20
#3	>>	>>	>>	>>	1-20	2-20
#4	14	240	115	400	0.5-20	2-20
#5	>>	>>	>>	>>	2-20	>>
#6	>>	>>	>>	>>	5-20	>>
#7	>>	>>	>>	>>	0.5-20	>>
#8	>>	>>	>>	>>	0.5-20	>>

Πίνακας 2. Συγκεντρωτικά χαρακτηριστικά απόκρισης χημικών αισθητήρων αντίστασης.

Αισθητήρας	Κάλυψη (%)	Διάκενο IDE (μm)	Χωρητικότητα (pF)	Υπόστρωμα
#1	46	5	8	SiO ₂
#2	53	5	x	SiO ₂
#3	64	5	x	SiO ₂
#4	49	5	7.1	Polyimide
#5	58	5	x	Polyimide
#6	58	10	x	Polyimide
#7	68	5	x	Polyimide
#8	68	10	x	Polyimide

Πίνακας 3. Κατασκευαστικά χαρακτηριστικά αισθητήρων χωρητικότητας

Αισθητήρας	t Απόκρισης(sec)		t επαναφοράς(sec)		Range συγκεντρώσεων	
	H ₂ O	EtOH	H ₂ O	EtOH	H ₂ O (kppm)	EtOH (ppm)
#1	15	120	20	78	1-20	5-20
#2	x	x	x	x	x	x
#3	x	x	x	x	x	x
#4	22	79	349	456	2-20	2-20
#5	x	x	x	x	x	x
#6	x	x	x	x	x	x
#7	x	x	x	x	x	x
#8	x	x	x	x	x	x

Πίνακας 4. Συγκεντρωτικά χαρακτηριστικά απόκρισης χημικών αισθητήρων χωρητικότητας

Αναφορές

- [1] S. Liu, Z. Tang, Nanoparticle assemblies for biological and chemical sensing, *J. Matter. Chem.* 20 (2010) 24-35.
- [2] M. E. Franke, T. J. Koplín, U. Simon, Metal and Metal Oxide Nanoparticles in Chemiresistors: Does the Nanoscale Matter? *Small*, 2 (2006) 36-50.
- [3] E.G. Berrios, T. Gao, M.D. Woodka, S. Maldonado, B.S. Brunschwig, M.W. Ellsworth, N.S. Lewis, Response versus Chain Length of Alkanethiol-Capped Au Nanoparticle Chemiresistive Chemical Vapor Sensors, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 21914–21920.
- [4] B. A. Chen, C. A. Liu, M. B. Ota, K. Hayashi, Terpene detection based on localized surface plasma resonance of thiolate-modified Au nanoparticles, *IEEE Sens. J.*, 13 (2013), 1307-1314.
- [5] Q. A. Simon, D. B. Barreca, A. Gasparotto, C. A. MacCato, E. A. Tondello, C. C. Sada, E. D. Comini, A. Devi, R Fischer, Ag/ZnO nanomaterials as high performance sensors for flammable and toxic gases, *Nanotechnology*, 23 (2012), 025502- 025509.
- [6] N. D. Sin, M. H. Mamat, M. Z. Musa, A. A. Aziz, M. Rusop, Effect of growth duration to the electrical properties of Zn doped SnO₂ thin film toward humidity sensor application, *BEIAC 2012 - 2012 IEEE Business* (2012), 86-91.
- [7] M. K. Verma, V. Gupta, Enhanced response of Pd nanoparticle-loaded SnO₂ thin film sensor for H₂ gas, *IEEE Sens. J.*, 12, (2012) 2993-2999.
- [8] T. R. Rashid, D. T Phan, G. S. Chung, A flexible hydrogen sensor based on Pd nanoparticles decorated ZnO nanorods grown on polyimide tape, *Sens. & Actuators, B*, (2013) article in press.
- [9] J. Wang, W. D. Zhang, Sputtering deposition of gold nanoparticles onto vertically aligned carbon nanotubes for electroanalysis of uric acid, *J. Electroanal. Chem.* 654 (2011) 79-84
- [10] L. R. Merte et. al, Electrochemical Oxidation of Size-Selected Pt Nanoparticles Studied Using in Situ High-Energy-Resolution X-ray Absorption Spectroscopy, *ACS Catal.*, 2 (2012) 2371–2376.

- [11] P. Oikonomou, K. Manoli, D. Goustouridis, I. Raptis, M. Sanopoulou, Polymer/BaTiO₃ nanocomposites based chemocapacitive sensors, *Microelectron. Eng.* 86 (2009) 1286–1288.
- [12] M.G. Ancona, A.W. Snow, E.E. Foos, W. Kruppa, R. Bass, Scaling properties of gold nanocluster chemi-resistor sensors, *IEEE Sens. J.* 6 (2006) 1403–1414
- [13] E. Skotadis, J.L. Tanner, S. Stathopoulos, V. Tsouti, D. Tsoukalas, Chemical sensing based on double layer PHEMA polymer and platinum nanoparticle films, *Sens. Actuat. B-Chem.* Article in press.
- [14] J. Tang, E. Skotadis, S. Stathopoulos, V. Roussi, V. Tsouti, D. Tsoukalas, PHEMA functionalization of gold nanoparticles for vapor sensing: Chemi-resistance, chemi-capacitance and, chemi-impedance, *Sens. & Actuators, B*, (2011) article in press
- [15] P.E. Trudeau, A. Orozco, E. Kwan, A.A. Dhirani, Competitive transport and percolation in disordered arrays of molecularly-linked Au nanoparticles, *J. Chem. Phys.* 117 (2002) 3978-3981.
- [16] E. Skotadis, J. Tang, V. Tsouti, D. Tsoukalas, Chemiresistive sensor fabricated by the sequential ink-jet printing deposition of a gold nanoparticle and polymer layer, *Microelectron. Eng.* 87 (2010) 2258–2263.
- [17] D. Goustouridis, K. Manoli, S. Chatzandroulis, M. Sanopoulou, I. Raptis, Characterization of polymer layers for silicon micromachined bilayer chemical sensors using white light interferometry, *Sens. & Actuators, B*, 111–112 (2005) 549–554.
- [18]] K. Manoli, D. Goustouridis, S. Chatzandroulis, I. Raptis, E.S. Valamontes, M. Sanopoulou, Vapor sorption in thin supported polymer films studied by white light interferometry, *Polymer* 47 (2006) 6117-6122.
- [19] Y.M. Sun, H.L. Lee, Sorption/desorption properties of water vapour in poly(2-hydroxyethyl methacrylate): 1. Experimental and preliminary analysis, *Polymer* 37 (1996) 3915-3919.

- [20] D. Filenko, Z. Kazantseva, K. Ivanova, O. Rabinovych, A. Kukla, Yu. Shirshov, V. I. Kalchenko, I. W. Rangelow, Calixarene-coated nanoparticle gold films for chemical recognition system, *Proc. IEEE Sensors 2*, T2L-F.1 (2004) 669-672.
- [21] A. M. Kummer, A. Hierlemann, H. Baltes, Tuning Sensitivity and Selectivity of Complementary Metal Oxide Semiconductor-Based Capacitive Chemical Microsensors, *Anal. Chem.* 76 (2004) 2470-2477.
- [22] E. Chow, J. Herrmann, C.S. Barton, B. Raguse, L. Wieczorek, Inkjet-printed gold nanoparticle chemiresistors: Influence of film morphology and ionic strength on the detection of organics dissolved in aqueous solution, *Anal. Chim. Acta*, 632 (2009) 135–142
- [23] L. Gomez De Arco, Y. Zhang, C.W. Schlenker, K. Ryu, M.E. Thompson, C. Zhou, Continuous, highly flexible, and transparent graphene films by chemical vapor deposition for organic photovoltaics, *ACS Nano* 4 (2010) 2865-2873.
- [24] Y. Qin, X. Wang, Z.L. Wang, Microfibre-nanowire hybrid structure for energy scavenging, *Nature* 451 (2008) 809-813.
- [25] A.N. Sokolov, B.C. Tee, C.J. Bettinger, J.B. Tok, Z. Bao, Chemical and engineering approaches to enable organic field-effect transistors for electronic skin applications, *Acc. Chem. Res.* 45 (2012) 361-371.
- [26] S.A. Preisler, G.B. Lange, Printable electronics: A survey of the players in the market, *Nanotechnology Law and Business* 5 (2008) 17-23.
- [27] M. Fihn, The challenges of commercializing flexible displays, *Solid State Technol.* 49 (2006) 43-46.
- [28] J.A. Rogers, T. Someya, Y. Huang, Materials and Mechanics for Stretchable Electronics, *Science* 26 (2010) 1603-1607.
- [29] S.R. Forest, The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic, *Nature* 428 (2004) 911-918.

- [30] D. J. Gundlach, Organic electronics: Low power, high impact, *Nature Mater.* 6 (2007) 173-174.
- [31] M. Yanaka, B.M. Henry, A.P. Roberts, C.R.M. Grovenor, G.A.D. Briggs, A.P. Sutton, T. Miyamoto, Y. Tsukahara, N. Takeda, R.J. Chater, How cracks in SiO₂-coated polyester films affect gas permeation, *Thin Solid Films* 397 (2001) 176-185.
- [32] K.H. Haas, S. Amberg-Schwab, K. Rose, G. Schottner, Functionalized coatings based on inorganic–organic polymers (ORMOCERAs) and their combination with vapor deposited inorganic thin films, *Surf. Coat. Technol.* 111 (1999) 72-79.
- [33] S. Hofmann, C. Ducati, B. Kleinsorge, J. Robertson, Direct growth of aligned carbon nanotube field emitter arrays onto plastic substrates, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 4661-4663.
- [34] H. Lee, S. Hong, K. Yang, K. Choi, Fabrication of nano-sized resist patterns on flexible plastic film using thermal curing nano-imprint lithography, *Microel. Eng.* 83 (2006) 323-327.
- [35] U. Zschieschang, H. Klauk, M. Halik, G. Schmid, C. Dehm, Flexible organic circuits with printed gate electrodes, *Adv. Mater.* 15 (2003) 1147-115.
- [36] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors, *Nature* 432 (2004) 488-492.
- [37] Y. Zhou, S.T. Han, Z.X. Xu, V.A.L. Roy, Low voltage flexible nonvolatile memory with gold nanoparticles embedded in poly(methyl methacrylate), *Nanotechnology* 23 (2012) 344014-344020.
- [38] C.Y. Jiang, X.W. Sun, K.W. Tan, G.Q. Lo, A.K.K. Kyaw, D.L. Kwong, High-bendability flexible dye-sensitized solar cell with a nanoparticle-modified ZnO-nanowire electrode, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 143101-143103.
- [39] R.B. Katragadda, Y. Xu, A novel intelligent textile technology based on silicon flexible skins, *Sensor. Actuat. A-Phys.* 143 (2008) 169-174.

- [40] D. Fan, L. Bi, F. Tang, H. Zheng, Q. Xu, W. Wang, L-Cysteine modified flexible PDMS-gold electrode for sensing ascorbic acid and copper, *Sens. Actuat. B-Chem.* 161 (2012) 1124-1128.
- [41] M. F. Mabrook, C. Pearson, M. C. Petty, Inkjet-Printed Polymer Films for the Detection of Organic Vapors, *IEEE. Sens. J.* 6 (2006) 1435-1444.
- [42] Y. Miyoshia, K. Miyajimab, H. Saitoc, H. Kudob, T. Takeuchid, I. Karubee, K. Mitsubayash, Flexible humidity sensor in a sandwich configuration with a hydrophilic porous membrane, *Sens. Actuat. B-Chem.* 142 (2009) 28–32.
- [43] P.G. Su, C.T. Lee, C.Y. Chou, Flexible NH₃ sensors fabricated by in situ self-assembly of polypyrrole, *Talanta* 80 (2009) 763–769.
- [44] E. Zampetti, S. Pantalei, A. Pecora, A. Valletta, L. Maiolo, A. Minotti, A. Macagnano, A. Bearzotti, Design and optimization of an ultra thin flexible capacitive humidity sensor, *Sens. Actuat. B-Chem.* 143 (2009) 302-307.
- [45] A. Oprea, N. Bârsan, U. Weimar, M.L. Bauersfeld, D. Ebling, J. Wöllenstein, Capacitive humidity sensors on flexible RFID labels, *Sens. Actuat. B-Chem.* 132 (2008) 404-410.
- [46] L. Wang, J. Luo, J. Yin, H. Zhang, J. Wu, X. Shi, E. Crew, C.J. Zhong, Flexible chemiresistor sensors: Thin film assemblies of nanoparticles on a polyethylene terephthalate substrate, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 907-91.
- [47] D. Briand, S. Colin, J. Courbat, S. Raible, J. Kappler, N.F. de Rooij, Integration of MOX gas sensors on polyimide hotplates, *Sens. Actuate. B-Chem.* 130 (2008) 430-435.
- [48] R. Bonadiman, M. Marques, G. Freitas, T. Reinikainen, Evaluation of printing parameters and substrate treatment over the quality of printed silver traces, 2nd Electronics System integration Technology Conference, ESTC , art. no. 4684550 (2008) 1343-1347.

[49] B. Radha, A. A. Sagade, G. U. Kulkarni, Flexible and semitransparent strain sensors based on micromolded Pd nanoparticle-carbon μ -stripes, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2011) 2173-2178.

4. Εφαρμογές δικτύων αυτό-οργανωμένων νανοσωματιδίων πλατίνας σε συστήματα αισθητήρων παραμόρφωσης και σε βιολογικούς αισθητήρες.

4.1 Εισαγωγή.

Όπως έγινε φανερό στο κεφάλαιο ανάλυσης και παρουσίασης των αποτελεσμάτων για τους χημικούς αισθητήρες νανοσωματιδίων η επιφανειακή πυκνότητα των νανοσωματιδίων αποτελεί τον κρίσιμο παράγοντα για την ευαισθησία/απόκριση του αισθητήρα σε ατμούς χημικών ουσιών. Αυτό φάνηκε να ισχύει τόσο στην περίπτωση των αισθητήρων που παράγονται μέσω της εκτύπωσης του νανοσωματιδιακού στρώματος όσο και για αυτούς που τα νανοσωματίδια παράγονται μέσω της διαδικασίας ιοντοβολής μεταλλικών στόχων. Όπως εξηγήθηκε στις αντίστοιχες παραγράφους, μέσω της μελέτης των αντίστοιχων μηχανισμών αγωγιμότητας των νανοσωματιδίων προκύπτει πως η διόγκωση της πολυμερικής μήτρας που περικλείει τα νανοσωματίδια επιφέρει μια αντίστοιχη παραμόρφωση του αγωγίμου αυτού στρώματος. Η κατά μέσον όρο αύξηση της απόστασης μεταξύ των νανοσωματιδίων επιφέρει και μία ανάλογη αύξηση στην ηλεκτρική αντίσταση των αισθητήρων.

Η παραπάνω διαδικασία φυσικής απομάκρυνσης μεταξύ των νανοσωματιδίων λόγω της διόγκωσης του πολυμερούς είναι ανάλογη με τις διαδικασίες αύξησης της αντίστασης νανοσωματιδίων σε εφαρμογές αισθητήρων παραμόρφωσης. Σε τέτοιες εφαρμογές, όπως θα παρουσιαστεί αναλυτικά και στην συνέχεια του παρόντος κεφαλαίου, αύξηση της μέσης απόστασης μεταξύ νανοσωματιδίων λόγω εφελκυστικής παραμόρφωσης του αισθητήρα (tensile stress) και μείωση της μέση απόστασης λόγω συμπιεστικής παραμόρφωσης (concave stress) έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση και την μείωση αντίστοιχα της ηλεκτρικής αντίστασης των αισθητήρων. Στο τωρινό κεφάλαιο αισθητήρες νανοσωματιδίων πλατίνας με επιφανειακές πυκνότητες νανοσωματιδίων ανάλογες με αυτές που μελετήθηκαν στο κεφάλαιο των χημικών αισθητήρων, εξετάστηκαν ως αισθητήρες παραμόρφωσης. Η εξέταση των διατάξεων αυτών ως αισθητήρες παραμόρφωσης λειτουργεί σαν μία επιπλέον επιβεβαίωση για τις παρατηρούμενες αλλαγές στην

αντίσταση λόγω της διόγκωσης του πολυμερούς, οι οποίες εξηγούνται μέσω της αυξομείωσης των αποστάσεων μεταξύ των νανοσωματιδίων. Επίσης η εξάρτηση της απόκρισης των αισθητήρων από την επιφανειακή πυκνότητα των νανοσωματιδίων όπως παρατηρήθηκε στα αποτελέσματα των αντίστοιχων παραγράφων για τους χημικούς αισθητήρες, αναμένεται να διαδραματίσει αντίστοιχο ρόλο και στην περίπτωση των αισθητήρων παραμόρφωσης.

Στο δεύτερο μέρος του κεφαλαίου εξετάστηκε η χρήση των δικτύων αυτό-οργανωμένων νανοσωματιδίων πλατίνας για την ανίχνευση βιολογικών αντιδράσεων. Πιο συγκεκριμένα εκμεταλλευόμενοι τις αγώγιμες ιδιότητες του DNA κατά την υβριδοποίηση συμπληρωματικών μονόκλωνων αλυσίδων του, μελετήθηκε η δυνατότητα ανίχνευσης της διαδικασίας της υβριδοποίησης του DNA με την υποβοήθηση των νανοσωματιδίων.

Με τις δύο παραπάνω εφαρμογές αποδεικνύεται πως τα δίκτυα αυτό-οργανωμένων νανοσωματιδίων μεταβλητής επιφανειακής πυκνότητας μπορούν να χρησιμεύσουν σαν μια ευέλικτη πλατφόρμα ανίχνευσης σε ένα συγκεκριμένο πλήθος διαφορετικών εφαρμογών.

4.2 Αισθητήρες παραμόρφωσης νανοσωματιδίων πλατίνας με μεταβλητή ευαισθησία

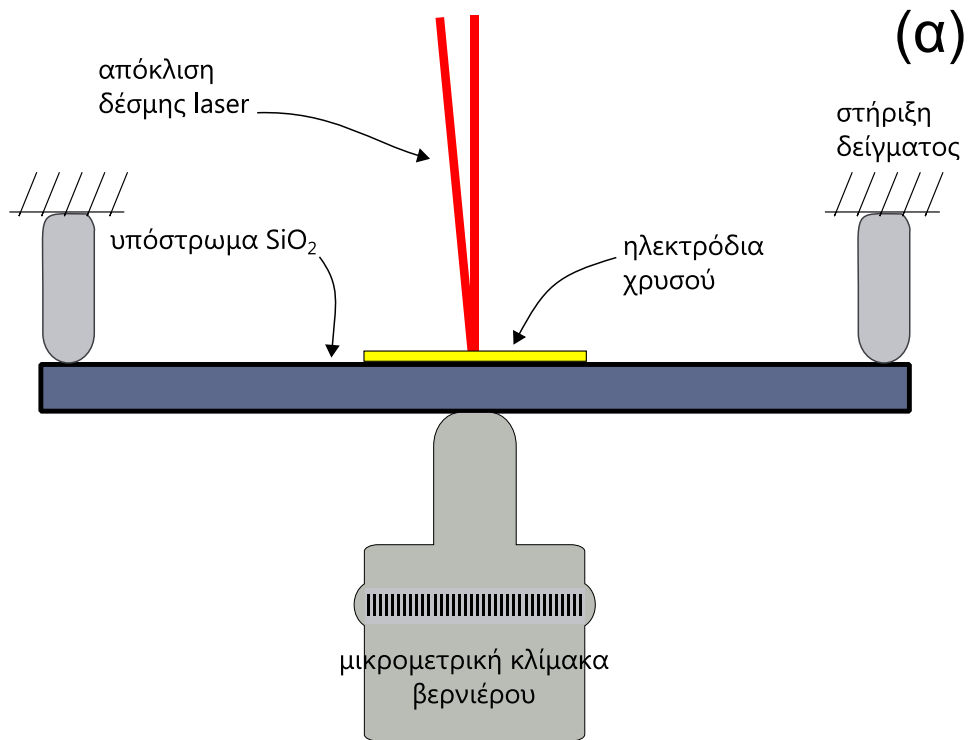
Τα νανοσωματίδια μπορούν να εναποτεθούν σε διάφορες πυκνότητες και σχηματισμούς που μπορούν να περιορίζουν τον αριθμό των αγώγιμων μονοπατιών διαμέσου του φιλμ προσδίδοντας εν τέλει έναν ημιαγώγιμο χαρακτήρα στην διάταξη. Ένας τρόπος ώστε να επιτευχθεί κάτι τέτοιο είναι μέσω λεπτών φιλμ (thin films) υλικών τα οποία σχηματίζονται από μικρές και αρχικά ασύνδετες νησίδες μεταλλικού υλικού οι οποίες αυξάνουν σταδιακά σε μέγεθος σχηματίζοντας ένα αγώγιμο φιλμ καθώς το πάχος τους και η διάμετρός τους αυξάνει [1-3]. Κάτω από αυτό το όριο στο οποίο συνυπάρχουν ταυτόχρονα πολλά παράλληλα ή και διαπλεγμένα αγώγιμα μονοπάτια (percolation threshold) διαμέσου του φιλμ των νανοσωματιδίων, ο μηχανισμός αγωγιμότητας φαίνεται να περιγράφεται από το

θερμικά ενεργοποιούμενο φαινόμενο σήραγγας όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, ή από άλματα φορτίου μεταβλητής εμβέλειας (variable range hopping, VRH) [4]. Σε αυτό το μοντέλο περιγραφής της αγωγιμότητας η απόσταση μεταξύ των αγώγιμων νησίδων συσσωματωμάτων νανοσωματιδίων ή συνεχούς μετάλλου, επηρεάζει δραματικά την αγωγιμότητα. Συνεπώς μικρές τροποποιήσεις αυτής της απόστασης, μέσω της διόγκωσης της πολυμερικής μήτρας στην περίπτωση των χημικών αισθητήρων του αντίστοιχου κεφαλαίου ή μέσω της παραμόρφωσης του υποστρώματος [5], δύνανται να μετρηθούν ως μεταβολές στην αντίσταση.

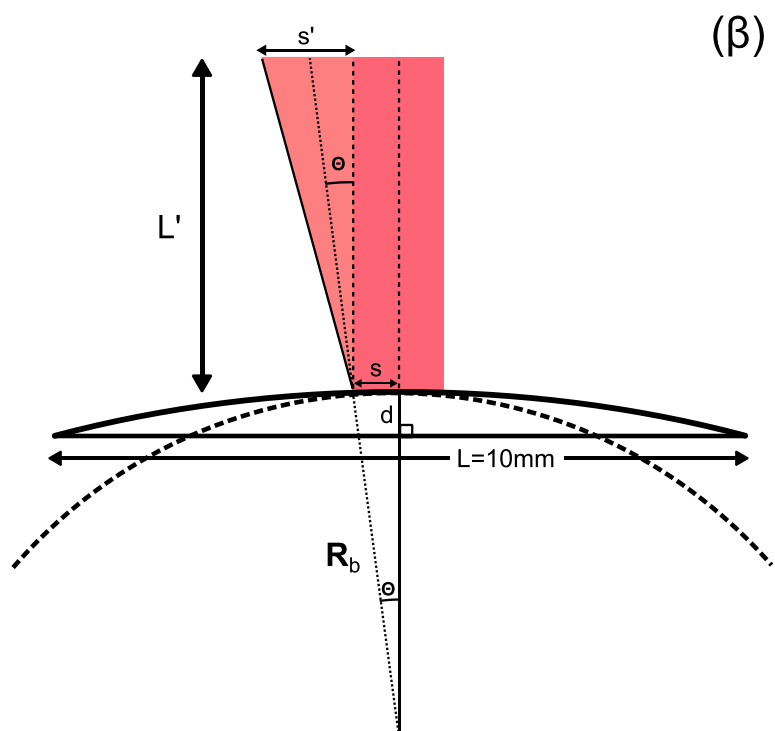
4.2.1 Πειραματικές διαδικασίες

Ενδοδιαπλεκόμενα ηλεκτρόδια χρυσού με διάκενο ίσο με 5 μm παρήχθησαν όπως περιγράφηκαν στην παράγραφο 3.2.1 μέσω οπτικής λιθογραφίας, επιμετάλλωσης με χρυσό και τιτάνιο συνολικού πάχους περίπου 50 nm και του lift off επί οξειδωμένων δισκίων πυριτίου (πάχος οξειδίου περίπου 1 μm). Νανοσωματίδια πλατίνας εναποτέθηκαν επί των διαμορφωμένων με ηλεκτρόδια υποστρωμάτων μέσω ενός συστήματος ιοντοβολής (βλέπε παρ. 3.2.1) δίνοντας επιφανειακές κατανομές νανοσωματιδίων με μεταβλητή πυκνότητα όπως περιγράφηκε και στην παράγραφο 3.3.2. Τέλος ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των διατάξεων, καθώς και ο χαρακτηρισμός τους μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM και TEM) έγιναν όπως περιγράφηκε στην παράγραφο 3.2.1.

Οι παραγόμενες διατάξεις των νανοσωματιδίων πλατίνας υποβλήθηκαν σε εφελκυστική παραμόρφωση μέσω της διάταξης που φαίνεται στην εικόνα 1, ενώ η αντίσταση των διατάξεων παρακολουθείτο μέσω του HP 4140B. Τα άκρα του αισθητήρα ήταν ελεύθερα να κινούνται κατά την παραμόρφωση του υποστρώματος όπως φαίνεται στην εικόνα 1(α). Όταν ο αισθητήρας παραμορφώνεται η δέσμη του laser αποκλίνει από την αρχική της θέση και από αυτή την απόκλιση η γωνία θ μπορεί να υπολογιστεί, όπου $\theta = s/R_b$ και $2\theta = s'/L'$ όπως μπορεί να φανεί στην εικόνα 1(β). Τελικά μπορεί να εξαχθεί ο ακόλουθος τύπος: $R_b = 2L's / s'$, όπου R_b η ακτίνα καμπυλότητας του παραμορφωμένου δείγματος, L το αρχικό μήκος του υποστρώματος και $2s$ η διάμετρος της δέσμης του laser [6].



Εικόνα 1.(α) Σχηματική απεικόνιση της διάταξης μέτρησης της παραμόρφωσης υποστρωμάτων πυριτίου (β) Υπολογισμός της ακτίνας καμπυλότητας μέσω της απόκλισης της δέσμης του laser



Η παραμόρφωση του αισθητήρα (ε) υπολογίζεται μέσω του ακόλουθου τύπου [7,8]:
 $\varepsilon = T_s/2R_b$, όπου T_s είναι το πάχος του υποστρώματος. Υπολογίζοντας κανείς την παραμόρφωση ε ο παράγοντας ευαισθησίας στην παραμόρφωση g μπορεί να υπολογιστεί από την παρακάτω εξίσωση:

$$g = (\Delta R/R) / (\Delta L/L) \quad (1)$$



Εικόνα 2. Φωτογραφία της διάταξης μέτρησης παραμόρφωσης υποστρωμάτων πυριτίου όπως κατασκευάστηκε στον τομέα Φυσικής του Ε.Μ.Π. Διακρίνονται οι ακίδες μέτρησης των χαρακτηριστικών ρεύματος τάσης.

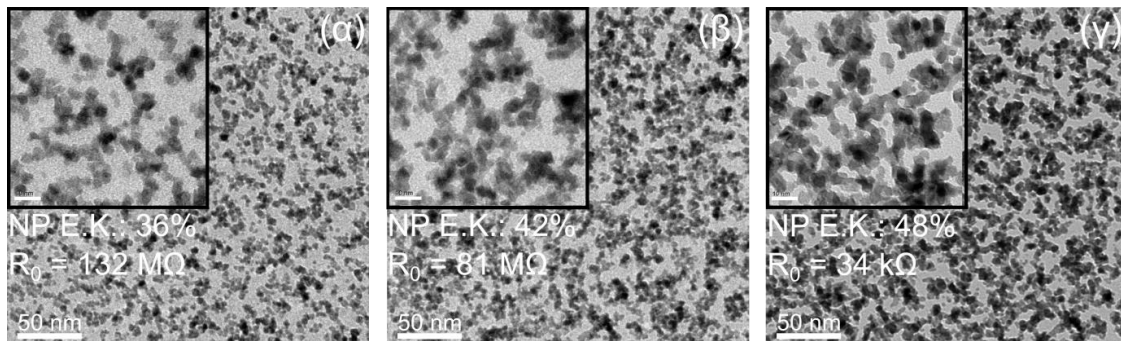
όπου R και L είναι η ηλεκτρική αντίσταση και το μήκος του δείγματος αντίστοιχα. Η ευαισθησία ενός αισθητήρα παραμόρφωσης καθορίζεται από την πειραματική εκτίμηση του παράγοντα g .

4.2.2 Αποτελέσματα και συζήτηση

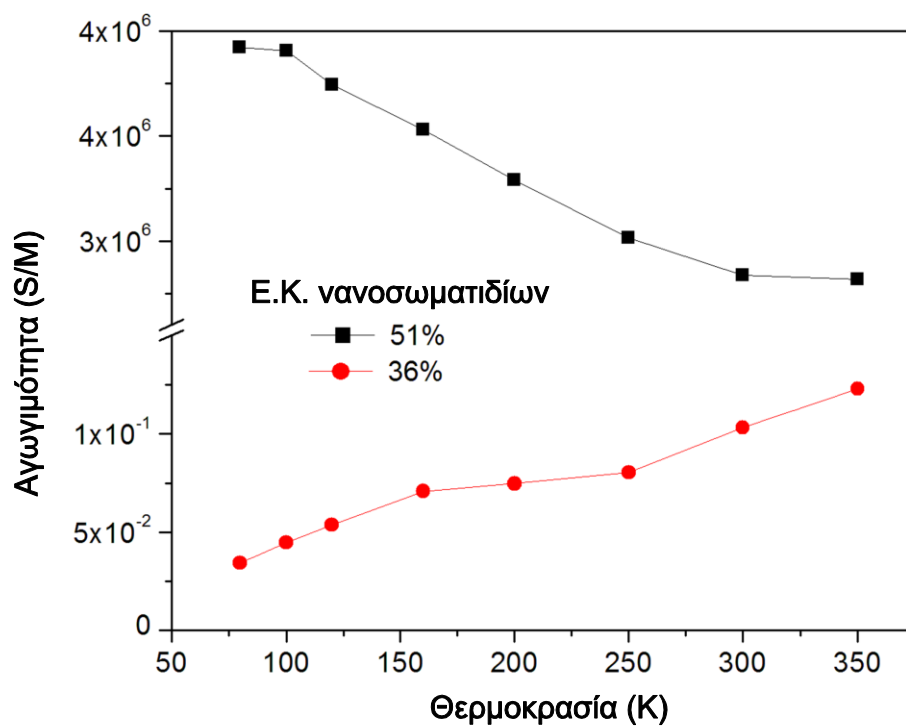
Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) όπως αυτές που φαίνονται στην εικόνα 3 αποκαλύπτουν αυτό που παρατηρήθηκε και στο κεφάλαιο 3: τα νανοσωματίδια δεν είναι ομοιόμορφα κατανομημένα στο υπόστρωμα του πυριτίου αλλά η κατανομή τους δεν είναι τυχαία. Καθώς ο χρόνος της εναπόθεσης αυξάνει, τα νανοσωματίδια κατά την “άφιξη” τους στο υπόστρωμα συσσωματώνονται γύρω από ήδη σχηματισμένα κέντρα σωματιδίων τα οποία αυξάνουν σε διάμετρο με την προσθήκη νέων νανοσωματιδίων. Καθώς η διάμετρος και ο αριθμός των κέντρων αυτών αυξάνει, αγωγίμες αλυσίδες αρχίζουν να διαμορφώνονται και πάνω από κάποιο όριο επιφανειακή κάλυψη πολλά παράλληλα αγωγίμα μονοπάτια αναπτύσσονται στο φιλμ (percolation threshold).

Στην εικόνα 4 φαίνεται η γραφική παράσταση της αγωγιμότητας δύο δειγμάτων με διαφορετική επιφανειακή κάλυψη νανοσωματιδίων συναρτήσει της θερμοκρασίας. Όπως και στο αντίστοιχο κεφάλαιο για τους χημικούς αισθητήρες νανοσωματιδίων (παραγόμενων μέσω ιοντοβολής μεταλλικών στόχων) και εδώ δείγματα με επιφανειακή κάλυψη μεγαλύτερη από 50% παρουσιάζουν αγωγιμότητα μεταλλικού τύπου (αύξηση της αγωγιμότητας με πτώση της θερμοκρασίας). Αντίστροφη συμπεριφορά παρατηρείται σε δείγματα με επιφανειακή κάλυψη μικρότερη αυτής του 50% όπου η αγωγιμότητα ελαττώνεται καθώς η θερμοκρασία μειώνεται όπως έχει παρατηρηθεί για αντίστοιχα φιλμ νανοσωματιδίων [9,10].

Ο λογάριθμος της αγωγιμότητας συναρτήσει του αντίστροφου της θερμοκρασίας φαίνεται στην εικόνα 5. Από την κλίση του διαγράμματος του $\ln(\sigma)$ συναρτήσει του $1/k_B T$ οι αντίστοιχες ενέργειες ενεργοποίησης μπορούν να υπολογιστούν ενώ παράλληλα φαίνεται με διακεκομμένες γραμμές η προσαρμογή του θερμικά ενεργοποιούμενου μοντέλου αγωγιμότητας σήραγγας στα πειραματικά δεδομένα με πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα. Για να εξάγουμε τις σχέσεις που απαιτούνται για την σύνδεση του παράγοντα ευαισθησίας g με την ποσοστιαία/σχετική αλλαγή στην αντίσταση παρατίθενται ξανά οι σχέσεις για την



Εικόνα 3. Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) για διαφορετικούς χρόνους εναπόθεσης νανοσωματιδίων (9, 10,5 και 13 min αντίστοιχα) και συνεπώς για διαφορετική επιφανειακή κάλυψη σωματιδίων (NP E.K.) και αρχική αντίσταση (R_0).



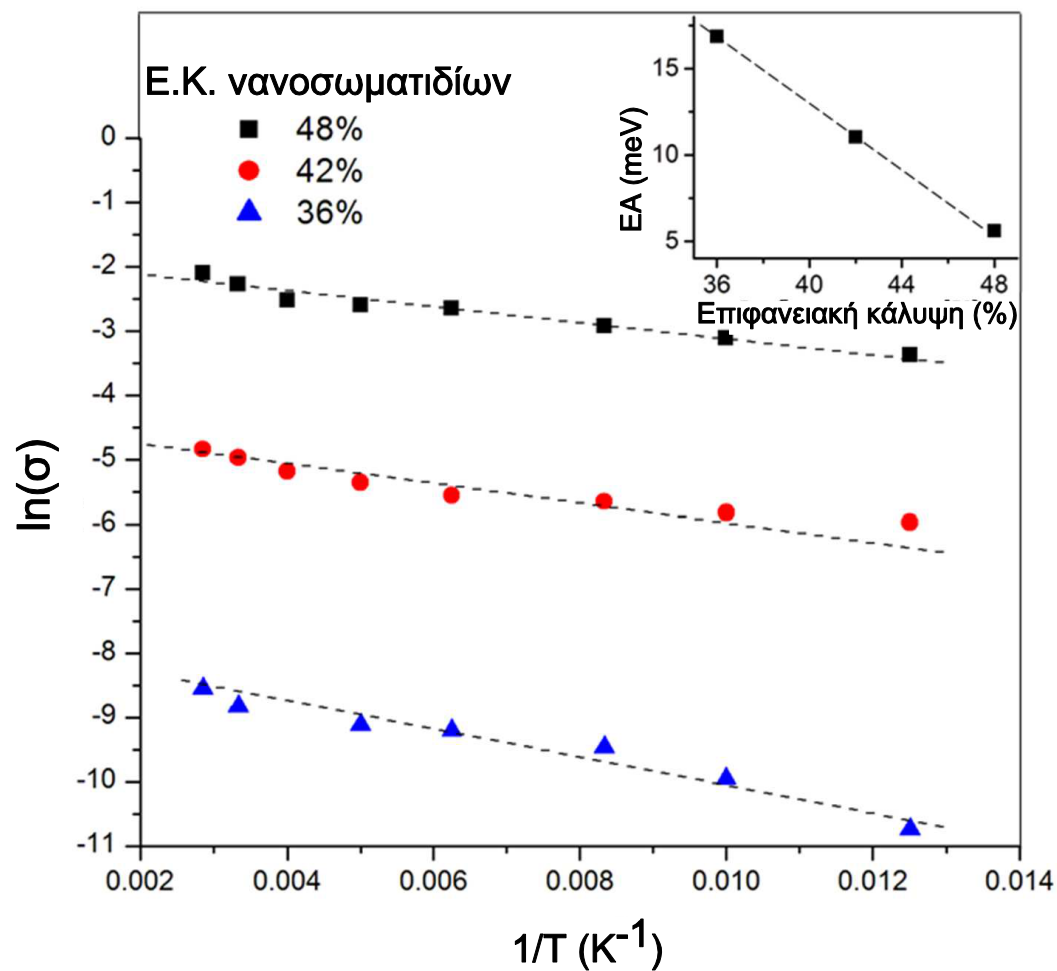
Εικόνα 4. Γραφική παράσταση της αγωγιμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για φιλμ νανοσωματιδίων με επιφανειακή κάλυψη μικρότερη και μεγαλύτερη του 50%.

αγωγιμότητα και την ενέργεια ενεργοποίησης σύμφωνα με το μοντέλο του θερμικά ενεργοποιούμενου μοντέλου σήραγγας τύπου Arrhenius, όπως αυτό περιγράφηκε και στο κεφάλαιο των χημικών αισθητήρων [11]:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp(-\beta\delta) \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right) \quad (2)$$

όπου σ_0 είναι μια προ-εκθετική σταθερά, β η σταθερά απόσβεσης, δ είναι η απόσταση μεταξύ νανοσωματιδίων, k_B η σταθερά Boltzmann και T η θερμοκρασία. Η ενέργεια ενεργοποίησης E_A για χαμηλές τάσεις δίνεται από την σχέση:

$$E_A = 0.5e^2 \frac{r^{-1} - (r + \delta)^{-1}}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \quad (3)$$



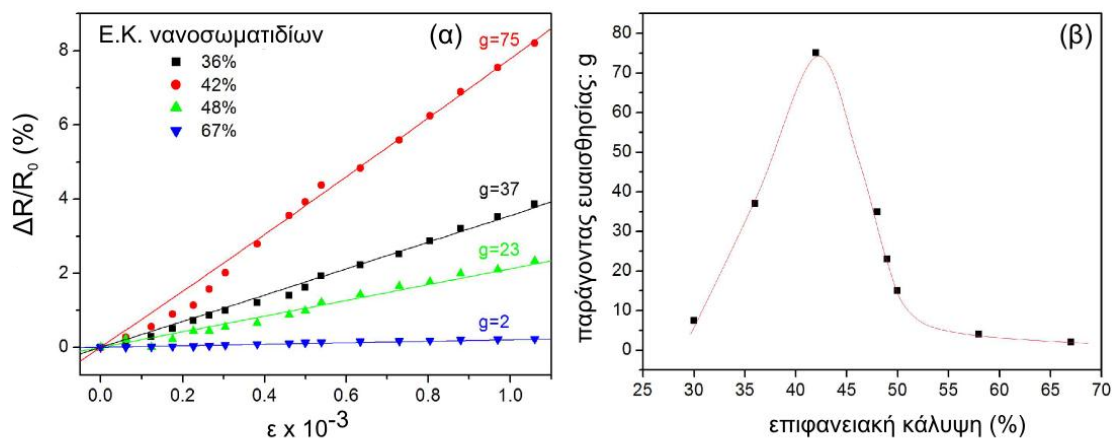
Εικόνα 5. Γραφική παράσταση του $\ln(\sigma)$ συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για τρεις διαφορετικές τιμές επιφανειακής κάλυψης (Ε.Κ) νανοσωματιδίων. Η ένθετη εικόνα δείχνει τις αντίστοιχες τιμές για την ενέργεια ενεργοποίησης E_A . Οι διακεκομμένες γραμμές παριστάνουν την προσαρμογή του θερμικά ενεργοποιούμενου μοντέλου σήραγγας στα πειραματικά αποτελέσματα.

Όπου r είναι η ακτίνα των νανοσωματιδίων, ϵ_0 η διηλεκτρική σταθερά και ϵ_r η σχετική διηλεκτρική σταθερά [11,12]. Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 3.2.2 η ενέργεια ενεργοποίησης προκύπτει από την κλίση του διαγράμματος $\ln(\sigma)$ ως προς το $1/k_B T$ και οι τιμές της E_A όπως φαίνονται στην ένθετη εικόνα της εικόνας 5 συμφωνούν με αυτές που παρατίθενται στην βιβλιογραφία για αντίστοιχους μηχανισμούς αγωγιμότητας για νανοσωματίδια ανάλογου μεγέθους [13,14]. Το να προσπαθήσει κανείς να εξάγει την απόσταση μεταξύ των νανοσωματιδίων από την εξίσωση (3) είναι εφικτό από την στιγμή που έχουν υπολογιστεί οι αντίστοιχες ενέργειες ενεργοποίησης αλλά η ανομοιομορφία της κατανομής των νανοσωματιδίων στο υπόστρωμα καθιστά μια τέτοια διαδικασία ανούσια. Μετά από προσεκτική εξέταση των εικόνων TEM προκύπτουν αποστάσεις μεταξύ των νανοσωματιδίων που ποικίλουν από 1 nm για πυκνά φιλμ έως και 4-6 nm για τα λιγότερα πυκνά φιλμ.

Αξίζει επίσης να σημειωθεί πως ο θερμικός συντελεστής της αντίστασης από τις εικόνες 5 και 6 φαίνεται να εξαρτάται από την επιφανειακή πυκνότητα των νανοσωματιδίων, παίρνοντας τιμές από $-0,4\% K^{-1}$ για φιλμ νανοσωματιδίων με ημιαγώγιμη συμπεριφορά έως $0,2\% K^{-1}$ για φιλμ με μεταλλικού τύπου συμπεριφορά.

Στην εικόνα 6(α) παρουσιάζονται οι σχετικές μεταβολές στην αντίσταση των αισθητήρων ($\Delta R/R_0$) με βήμα απόκλισης της δέσμης του laser ίσο με 5 μm . Η ελάχιστη παραμόρφωση για την οποία ανιχνεύεται αλλαγή στην αντίσταση είναι ίση με 6×10^{-5} (για απόκλιση ίση με 5 μm). Μια τέτοια παραμόρφωση αντιστοιχεί σε επιμήκυνση του αρχικού μήκους ($L = 1,2$ cm) του δείγματος λιγότερη από 1 μm . Επίσης αποκλίσεις μεγαλύτερες από 100 μm δεν μπόρεσαν να μετρηθούν λόγω της εύθραυστης φύσης των υποστρωμάτων του πυριτίου. Από την κλίση της ευθείας στην εικόνα 6(α) μπορεί να υπολογιστεί ο παράγοντας g ο οποίος αναμένεται να παρουσιάζει εκθετική εξάρτηση από τις όποιες αλλαγές στην αντίσταση των αισθητήρων. Μια και η κλίμακα μέτρησης του ϵ όμως είναι περιορισμένη (μετρούνται παραμορφώσεις έως και $1,05 \times 10^{-3}$) η εκθετική εξάρτηση δεν γίνεται φανερή. Για μια ενδιάμεση πυκνότητα νανοσωματιδίων πλατίνας (επιφανειακή

κάλυψη νανοσωματιδίων ίση με 42%, μετρούμενη αντίσταση $R_0 = 81 \text{ M}\Omega$, χρόνο εναπόθεσης 10,5 min) επιτεύχθηκε πάλι η υψηλότερη ευαισθησία στην παραμόρφωση, δίνοντας έναν παράγοντα g της τάξης του 75.



Εικόνα 6. Επίδραση της επιφανειακής κάλυψης (Ε.Κ) νανοσωματιδίων στην ευαισθησία του αισθητήρα παραμόρφωσης. (α) Σχετικές αλλαγές στην αντίσταση σαν συνάρτηση της παραμόρφωσης ϵ για διαφορετικές επιφανειακές πυκνότητες νανοσωματιδίων (β) Ο παράγοντας ευαισθησίας g σαν συνάρτηση της επιφανειακής κάλυψης των νανοσωματιδίων.

Υψηλότερες αλλά και χαμηλότερες τιμές επιφανειακής κάλυψης από νανοσωματίδια δίνουν χαμηλότερη ευαισθησία (παράγοντας g).

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις 1-3 προκύπτει η ακόλουθη έκφραση:

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \exp[(2r + d) \times \beta \epsilon] \exp \left[7.14 \times \left(\frac{1}{r + d} - \frac{1}{(r + d) + (2r + d) \times \epsilon} \right) \right] - 1 \quad (4)$$

για θερμοκρασίες περιβάλλοντος όπως προκύπτει και στην αναφορά [8]. Ας σημειωθεί ότι το πρώτο εκθετικό μέρος της εξίσωσης περιγράφει την συνεισφορά του φαινομένου σήραγγας στην αγωγιμότητα ενώ το δεύτερο εκθετικό μέρος την συνεισφορά της μεταφοράς φορτίου λόγω θερμικής ενεργοποίησης. Στη δική μας περίπτωση ο όρος που περιγράφει την θερμική ενεργοποίηση φορέων έχει επίσης περιληφθεί ώστε να έχουν ληφθεί υπ' όψιν όλες οι συνεισφορές. Το κλάσμα $\Delta R/R_0$

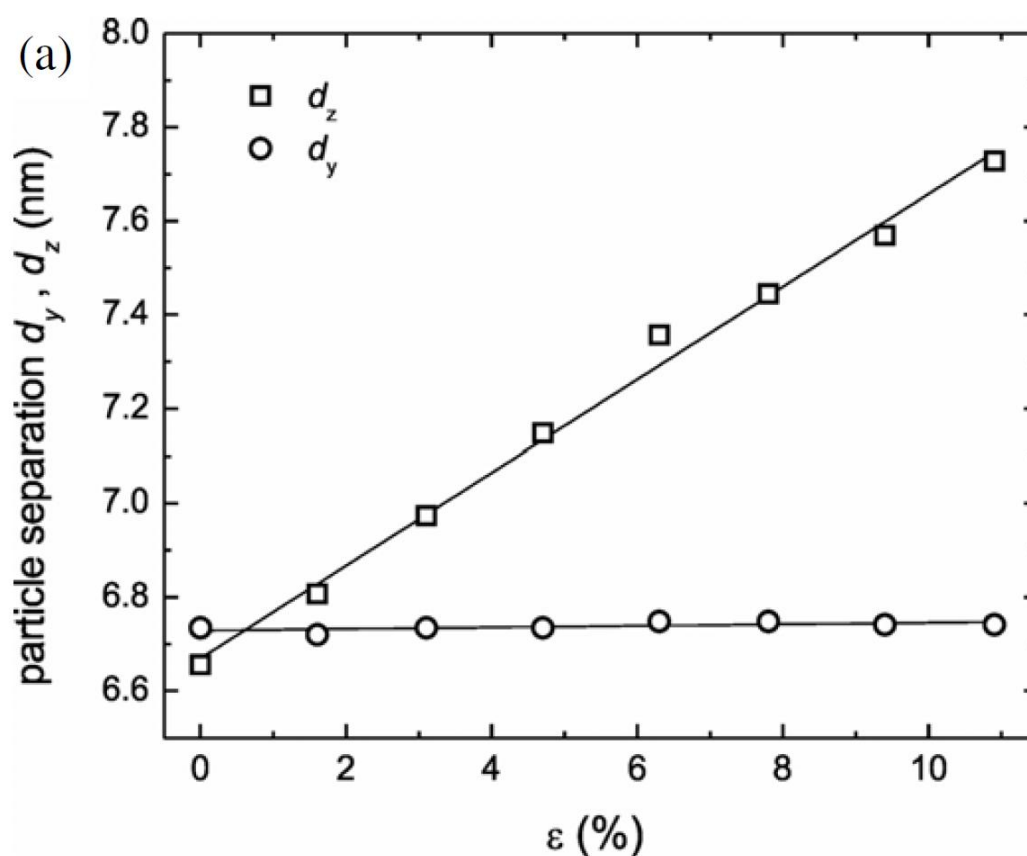
όπως περιγράφεται από την σχέση 4, φαίνεται να αυξάνει τόσο για αύξηση της απόστασης μεταξύ των νανοσωματιδίων όσο και για αυξανόμενο μέγεθος νανοσωματιδίου και για τα δύο εκθετικά κομμάτια τη εξίσωσης. Ας σημειωθεί επίσης πως αναμενόταν σε προηγούμενες αναφορές [15] πως η συσσωμάτωση νανοσωματιδίων θα αύξανε τον παράγοντα g κάτι το οποίο ισχύει στην περίπτωση μας και ειδικά για χαμηλές και μέτριες επιφανειακές συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων. Στην εικόνα 6(β) φαίνεται η εξάρτηση του παράγοντα ευαισθησίας g από την επιφανειακή πυκνότητα/κάλυψη των νανοσωματιδίων. Η ανάλυση που έγινε στην παράγραφο 3.2.3. φαίνεται να ισχύει και εδώ μια και πυκνά νανοσωματιδιακά φιλμ στο όριο της μετάβασης από δισδιάστατες δομές σε τρισδιάστατες, παρουσιάζουν ασθενή περιορισμό του ηλεκτρονιακού φορτίου και βρίσκονται πάνω από το κατώφλι του percolation με πληθώρα αγώγιμων μονοπατιών διαθέσιμα για την μεταφορά φορτίου ενώ από την άλλη φιλμ με επιφανειακή κάλυψη μικρότερη αυτής του 42% παρουσιάζουν δυσκολία στην μεταφορά φορτίου μεταξύ των αγώγιμων νησίδων των νανοσωματιδίων [16,17].

2.3 Παρατηρήσεις

Με οδηγό τα αποτελέσματα των μετρήσεων αίσθησης χημικών αερίων και των μηχανισμών που προκαλούν τις αλλαγές στην ηλεκτρική αντίσταση των νανοσωματιδίων επιχειρήθηκε η δοκιμή αντίστοιχων δομών νανοσωματιδίων ως αισθητήρες παραμόρφωσης. Μια και αυτό που πιστεύεται πως προκαλεί την αύξηση της αντίστασης των νανοσωματιδίων είναι η φυσική τους μετατόπιση και η αύξηση της μέσης απόστασης μεταξύ τους, δομές νανοσωματιδίων σαν κι αυτές που δοκιμάστηκαν ως χημικοί αισθητήρες δεν παρουσιάζουν καμία διαφορά με την αρχή λειτουργίας των αισθητήρων παραμόρφωσης. Μάλιστα η σχέση 4 όπως αυτή εκφράστηκε παραπάνω θα μπορούσε να εφαρμοστεί αυτούσια και στην περίπτωση των χημικών αισθητήρων.

Η σχέση ανάμεσα στην επιφανειακή κάλυψη του υποστρώματος από νανοσωματίδια και τα αντίστοιχα συμπεράσματα όπως αυτά τεκμηριώθηκαν στην παράγραφο 3.2.3 του προηγούμενου κεφαλαίου φαίνεται να επιβεβαιώνονται και

στην περίπτωση των δοκιμών των δομών νανοσωματιδίων πλατίνας σαν αισθητήρες παραμόρφωσης. Ενδιάμεσες πυκνότητες νανοσωματιδίων (πιο συγκεκριμένα νανοσωματίδια με επιφανειακή κάλυψη της τάξης του 42%) φάνηκαν να υπερτερούν ως προς την ευαισθησία τους σε παραμόρφωση σε σχέση τόσο με υψηλότερες όσο και με χαμηλότερες συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων. Αξίζει να υπενθυμιστεί ότι σύμφωνα με τα αποτελέσματα που



Εικόνα 7. Μεταβολή της απόστασης μεταξύ νανοσωματιδίων (particle separation) σε δύο διευθύνσεις συναρτήσει της παραμόρφωσης του υποστρώματος. Οι μετρήσεις προκύπτουν μέσω σκέδασης ακτινών χ για μικρές γωνίες (small angle x ray scattering, SAXS) (η εικόνα αναδημοσιεύεται από το άρθρο των P. Siffalovic et al, Nanotechnology (21) 2010)

παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο 3 προέκυψε πως την μεγαλύτερη απόκριση σε όρους σχετικής αλλαγής της αντίστασης ($\Delta R/R_0$) είχαν αισθητήρες με επιφανειακή κάλυψη 46% και 49% για υποστρώματα πυριτίου και πολυιμιδίου αντίστοιχα. Αξίζει να σημειωθεί πως ο βαθμός της συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων και άρα και

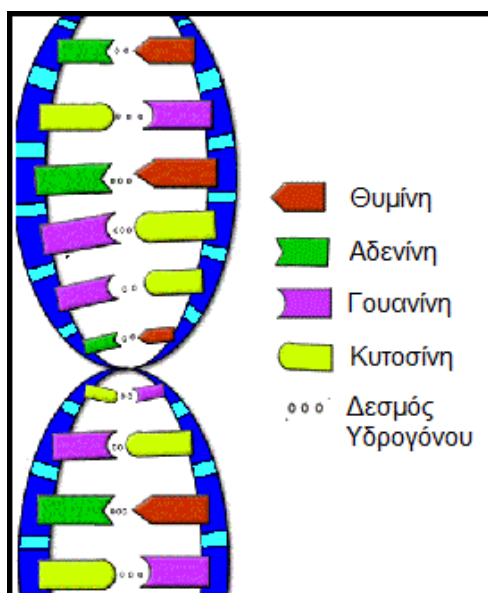
του ορίου στο οποίο συνυπάρχουν ταυτόχρονα πολλά παράλληλα ή και διαπλεγμένα αγώγιμα μονοπάτια (percolation threshold) εξειδικεύεται και εν γένει διαφοροποιείται από εναπόθεση σε εναπόθεση. Σε κάθε περίπτωση όμως φαίνεται πως επιφανειακές πυκνότητες σε ένα εύρος (κυρίως) μεταξύ 42%-46% και σίγουρα κάτω από το όριο της μετάβασης σε φιλμ μεταλλικής συμπεριφοράς (50%) παρουσιάζουν αυξημένη ευαισθησία.

Τέλος από την σχέση 4 θα μπορούσε κανείς να υπολογίσει την μεταβολή στην απόσταση μεταξύ νανοσωματιδίων d γνωρίζοντας από πειραματικές μετρήσεις τα υπόλοιπα μεγέθη της εξίσωσης. Στην δική μας περίπτωση όπου η μορφολογία του φιλμ των νανοσωματιδίων παρουσιάζει ασυμμετρία και ανομοιόμορφη επιφανειακή κατανομή, η χρήση της εξίσωσης 4 για να εξάγει αριθμητικά αποτελέσματα για την d θα τα καθιστούσε αναξιόπιστα. Παρόλα στην βιβλιογραφία έχουν παρουσιαστεί ανάλογες εκτιμήσεις για την απόσταση d μέσω οπτικών φασματοσκοπικών μετρήσεων [18]. Τα αποτελέσματα αυτών των εκτιμήσεων φαίνονται στην εικόνα 7 όπου είναι φανερό πως για παραμόρφωση της τάξης του 5×10^{-3} η αντίστοιχη μεταβολή για την απόσταση των νανοσωματιδίων είναι μικρότερη από 0,1 nm.

4.3 Αισθητήρες νανοσωματιδίων πλατίνας για την ανίχνευση της υβριδοποίησης Δεσοξυριβονουκλεϊκού οξέος (DNA).

Μια ριζικά διαφορετική προσέγγιση ακολουθήθηκε στην περίπτωση της χρήσης των αυτό-οργανωμένων νανοσωματιδίων πλατίνας για την ανίχνευση αντιδράσεων μεταξύ συμπληρωματικών αλυσίδων DNA. Σε όλες τις προηγούμενες εφαρμογές η ανίχνευση είτε αερίων χημικών ουσιών είτε της παραμόρφωσης των υποστρωμάτων στήριξης των νανοσωματιδίων στηρίχθηκε στην αύξηση της απόστασης μεταξύ των νανοσωματιδίων και στην συνεπαγόμενη αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης του αισθητήρα. Στην περίπτωση της ανίχνευσης αντιδράσεων DNA οι αντίστοιχοι μηχανισμοί διαφέρουν λόγω των ιδιοτήτων του DNA.

4.3.1 Πειραματικές διαδικασίες

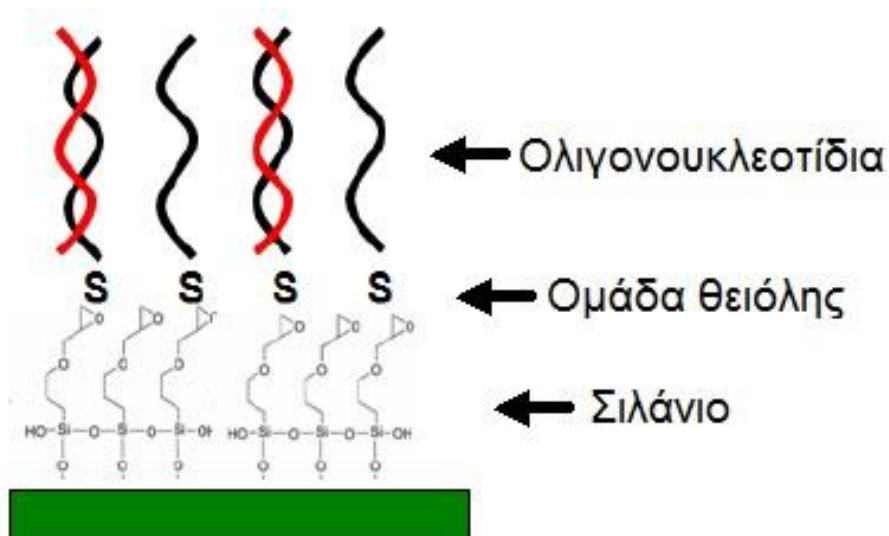


Εικόνα 9. Υβριδοποιημένη δίκλωνη αλυσίδα Δεσοξυριβονουκλεϊκού οξέος (DNA).

Η βασική αρχή στην οποία βασίζεται η λειτουργία του βιολογικού αισθητήρα είναι η υβριδοποίηση του DNA και η μείωση της ηλεκτρικής αντίστασης που αυτή επιφέρει. Ως υβριδοποίηση ορίζεται η διαδικασία κατά την οποία οι αζωτούχες βάσεις μίας μονόκλωνης αλυσίδας DNA αλληλεπιδρούν με τις συμπληρωματικές τους, αναπτύσσοντας δεσμούς υδρογόνου μεταξύ τους με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός δίκλωνου μορίου βιολογικού υλικού όπως φαίνεται και στην εικόνα 9.

Για την ακινητοποίηση των ολιγονουκλεοτιδίων – ανιχνευτών πάνω στην επιφάνεια των ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων/νανοσωματιδίων χρησιμοποιήθηκε μια επίστρωση από σιλάνιο (3-glycidoxypyroryl tri-methoxy silane - GOPTS). Το σιλάνιο είναι ένα υλικό το οποίο έχει την ιδιότητα να πολυμερίζεται σε κατάλληλες θερμοκρασίες πριν προσδεθεί πάνω στην επιφάνεια στην οποία εναποτίθεται. Πάνω σε αυτό είναι εύκολο να προσδεθούν τα ολιγονουκλεοτίδια τα οποία είναι τροποποιημένα με μια ομάδα θειόλης στο ένα τους άκρο [19] όπως φαίνεται και στην εικόνα 10.

Προκειμένου να ανιχνευθεί η πρόσδεση των ολιγονουκλεοτιδίων – ανιχνευτών πάνω στην επιφάνεια του αισθητήρα, αλλά και η υβριδοποίησή τους με τα ολιγονουκλεοτίδια – στόχους, εκτός από τη μέτρηση της μεταβολής της αντίστασης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος του φθορισμού. Τροποποιώντας τις δύο ομάδες ολιγονουκλεοτιδίων με διαφορετικά φθορίζοντα μόρια τα οποία απορροφούν και εκπέμπουν σε διαφορετικά μήκη κύματος, είναι δυνατόν μέσω του φθορισμού να ανιχνευθεί η ακινητοποίησή τους πάνω στην επιφάνεια του αισθητήρα χωρίς η μια χρωστική να επικαλύπτει την άλλη. Στην συγκεκριμένη περίπτωση για τα μόρια ανιχνευτές χρησιμοποιείται το φθορίζον μόριο fluorescein (FAM) χρώματος πράσινου και για τα μόρια στόχους χρησιμοποιείται το φθορίζον μόριο Texas Red, χρώματος κόκκινου.



Εικόνα 10. Ακινητοποίηση ολιγονουκλεοτιδίων σε επιφάνειες διοξειδίου του πυριτίου μέσω επίστρωσης σιλανίου.

Η τελική διαδικασία κατασκευής των βίο-αισθητήρων νανοσωματιδίων πλατίνας τα αποτελέσματα μέτρησης των οποίων θα παρουσιαστούν στην επόμενη παράγραφο, περιγράφεται από τα ακόλουθα βήματα:

- Κατασκευή ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων χρυσού και εναπόθεση νανοσωματιδίων πλατίνας πάνω σε υπόστρωμα διοξειδίου του πυριτίου όπως έχει περιγραφεί στην παράγραφο 3.2.1
- *Ανάπτυξη στρώματος σιλανίου (3-glycidoxypopyl tri-methoxy silane - GOPTS).* Η χημική διαδικασία ανάπτυξης στρώματος σιλανίου συνίσταται στην τοποθέτηση του αισθητήρα σε διάλυμα αιθανόλης (συγκέντρωσης 95%) και σιλανίου (συγκέντρωσης 2%) για 6 ώρες σε θερμοκρασία 37 °C. Σαν τελευταίο βήμα το δείγμα τοποθετείται σε θερμοκρασία 135 °C για μία ώρα.
- *Εναπόθεση βιολογικού υλικού.* Το βήμα αυτό αφορά στην εναπόθεση των μορίων ανιχνευτών (σε συγκέντρωση 10 μM). Σε κάθε περίπτωση το διάλυμα μορίων στόχων αφέθηκε για 24 h επί του υποστρώματος. Η εναπόθεση των ανιχνευτών έγινε μέσω της τεχνικής εκτύπωσης μέσω laser (laser induced forward transfer, LIFT [19]) και εναποτέθηκε ποσότητα αρκετή για να καλύψει πλήρως την επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Η τεχνική LIFT (Laser Induced Forward Transfer) είναι μια τεχνική άμεσης γραφής όπου το προς εναπόθεση υλικό εκτυπώνεται με ακρίβεια πάνω στο υπόστρωμα με τη χρήση λέιζερ. Τα πλεονεκτήματα αυτής της τεχνικής είναι η υψηλή ακρίβεια, η επαναληψιμότητα και η οικονομία του εναποτιθέμενου υλικού αφού γίνεται χρήση μόνο της απαιτούμενης ποσότητας [19]. Μετά από την εναπόθεση των ολιγονουκλεοτιδίων – ανιχνευτών η επιφάνεια του αισθητήρα ξεπλένεται με κατάλληλο διάλυμα (MCH) το οποίο απομακρύνει τα χαλαρά συνδεδεμένα ολιγονουκλεοτίδια.

Η εναπόθεση των μορίων στόχων (συγκέντρωση 10 μM) έγινε (σε όλες τις περιπτώσεις) με τη χρήση πιπέτας ενώ η αντίσταση των αισθητήρων παρακολουθείτο in-situ μέσω του HP 34401A. Πριν από την εναπόθεση των μορίων στόχων μέσω πιπέτας, εναποτέθηκε στην επιφάνεια των αισθητήρων ποσότητα 2 μL του διαλύτη του βιολογικού υλικού. Μια και ο διαλύτης παρουσιάζει μετρήσιμη αγωγιμότητα αναμένεται να επηρεάζει την αγωγιμότητα του αισθητήρα. Την αρχική εναπόθεση διαλύτη ακολουθούν κι άλλες (πάντα ποσότητας 2 μL) μέχρι το σημείο

που περαιτέρω ρίψη του διαλύτη δεν επηρεάζει την αγωγιμότητα του αισθητήρα. Στις περισσότερες περιπτώσεις αυτό συμβαίνει μετά από δύο με τρεις ρίψεις διαλύτη. Ο χρόνος αναμονής μέχρι η αντίσταση του συστήματος νανοσωματιδίων-διαλύτη να έρθει σε κατάσταση ισορροπίας είναι ανάμεσα σε δύο με τέσσερα λεπτά.

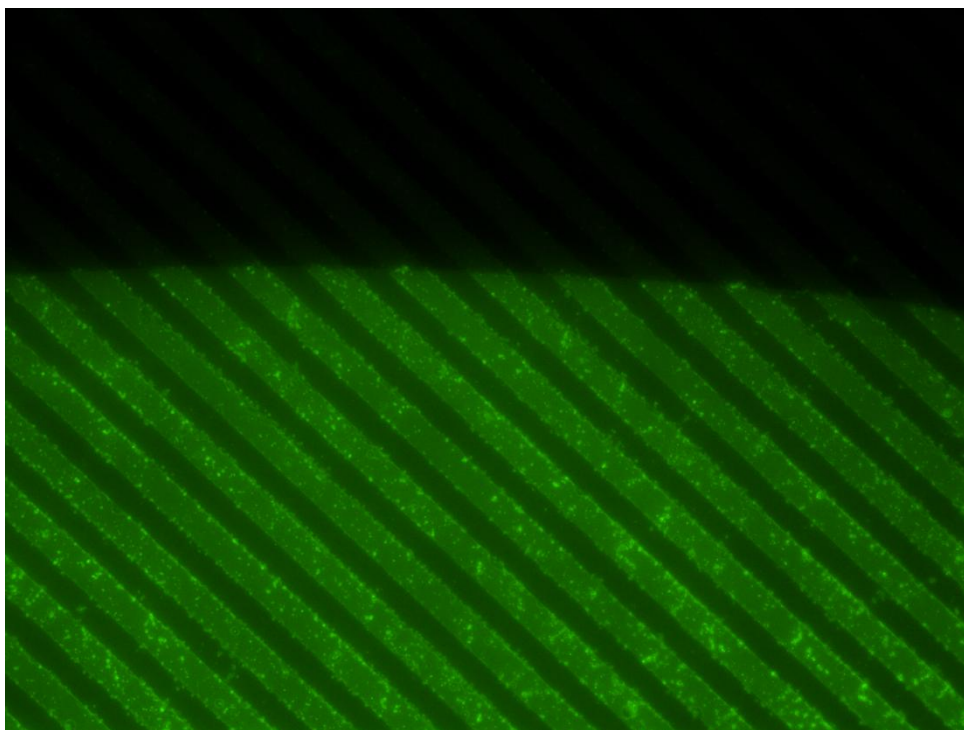
Τα πειράματα φθορισμού έγιναν στο Ίδρυμα Ιατροβιολογικών Ερευνών της Ακαδημίας Αθηνών τόσο σε θερμοκρασία δωματίου όσο και στους 37 °C. Στην θερμοκρασία των 37 °C εμποδίζεται ο σχηματισμός δεσμών υδρογόνου και κατά συνέπεια είναι δυσκολότερη η υβριδοποίηση των ολιγονουκλεοτιδίων – ανιχνευτών με αυτά των στόχων. Αν σε αυτή τη θερμοκρασία παρατηρηθεί υβριδοποίηση είναι πολύ πιθανόν ότι θα είναι πολύ ευκολότερη η επίτευξη της σε οποιαδήποτε άλλη θερμοκρασία.

Τέλος αξίζει να σημειωθεί πως σαν αρχική προσέγγιση δοκιμάστηκε η μέτρηση της αντίστασης των αισθητήρων πριν και μετά την διαδικασία της υβριδοποίησης. Πιο συγκεκριμένα η μέτρηση αντίστασης μετά την υβριδοποίηση μορίων στόχων και ανιχνευτών γινόταν μία με δύο ώρες μετά την εναπόθεση των ολιγονουκλεοτιδίων στόχων. Η συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων δεν απέδωσε κάποια αξιοποιήσιμα πειραματικά αποτελέσματα οπότε και υιοθετήθηκε η προσέγγιση της μέτρησης της αντίστασης των αισθητήρων όπως περιγράφηκε παραπάνω (in situ μέτρηση της αλλαγής της αντίστασης κατά την υβριδοποίηση). Οι μετρήσεις αυτές έγιναν στο Ινστιτούτο Προηγμένων Υλικών, Φυσικοχημικών Διεργασιών, Νανοτεχνολογίας και Μικροσυστημάτων του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» σε θερμοκρασία δωματίου.

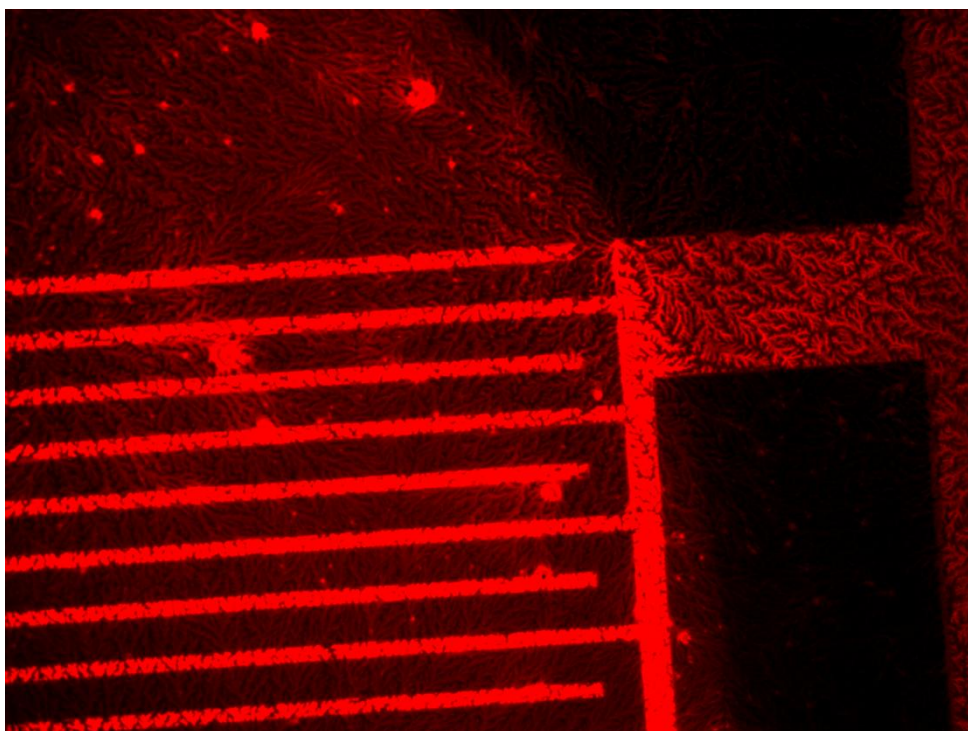
4.3.2 Αποτελέσματα και συζήτηση

Στην εικόνα 11 παρουσιάζονται αποτελέσματα φθορισμού για την ακινητοποίηση μορίων ανιχνευτών σε επιφάνειες πυριτίου με νανοσωματίδια πλατίνας. Για όλες τις εικόνες φθορισμού αξίζει να σημειωθεί πως η εναπόθεση τόσο των μορίων ανιχνευτών όσο και των μορίων στόχων έγινε μόνο με χρήση πιπέτας ώστε να εξακριβωθεί αρχικά η επιτυχής πρόσδεσή τους στην επιφάνεια αλλά και μεταξύ

τους. Η επιτυχής πρόσδεση βιολογικών μορίων με χρήση πιπέτας εγγυάται την επιτυχία αντίστοιχων εναποθέσεων μέσω της τεχνικής LIFT μια και η τεχνική αυτή παρουσιάζει αυξημένη διαβροχή του υποστρώματος. Όπως αναφέρθηκε και στο πειραματικό μέρος (παράγραφος 4.3.1) μετά την εναπόθεση των μορίων ανιχνευτών οι αισθητήρες ξεπλένονται μέσω ειδικού διαλύματος που απορρίπτει από την επιφάνεια του αισθητήρα τα χαλαρά συνδεδεμένα μόρια/αλυσίδες DNA. Λόγω της τροποποίησης της αλυσίδας του μορίου ανιχνευτή με μία φθορίζουσα ουσία (FAM) μέσω κατάλληλης οπτικής διέγερσης τα προσκολλημένα στην επιφάνεια του αισθητήρα μόρια ανιχνευτές εικονίζονται με πράσινο χρώμα. Παρατηρείται πως υπάρχει καλή χρωματική αντίθεση ανάμεσα στην περιοχή εναπόθεσης και πρόσδεσης των βιολογικών μορίων ανιχνευτών (έντονο πράσινο χρώμα) και στην περιοχή έξω από τα όρια της εναποτιθέμενης σταγόνας από την πιπέτα. Με ακόμα πιο έντονο χρώμα εμφανίζονται οι περιοχές που αντιστοιχούν στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων κάτω



Εικόνα 11. Τυπική οπτική εικόνα μέσω μικροσκοπίου φθορισμού μετά την ακινητοποίηση DNA μορίων ανιχνευτών σε επιφάνειες SiO_2 με νανοσωματίδια πλατίνας. Διακρίνεται το όριο της σταγόνας εναπόθεσης των μορίων ανιχνευτών καθώς και τα ηλεκτρόδια χρυσού.



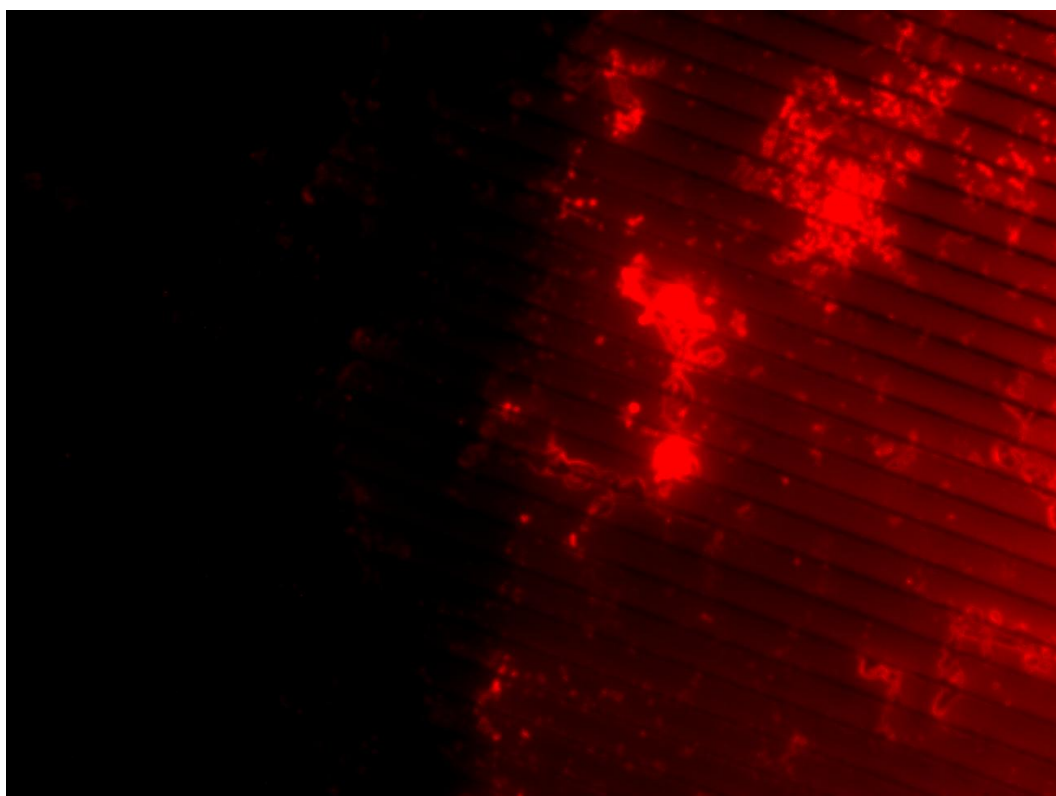
Εικόνα 12. Τυπική οπτική εικόνα μέσω μικροσκοπίου φθορισμού μετά την υβριδοποίηση DNA μορίων στόχων με μόρια ανιχνευτές.

το οποίο μπορεί να αποδοθεί στην αυξημένη ανακλαστικότητα του χρυσού αλλά και στην αυξημένη πρόσδεση των μορίων στον χρυσό λόγω της ομάδας θειόλης στο άκρο τους.

Την εξακρίβωση της επιτυχούς πρόσδεσης των μορίων ανιχνευτών ακολούθησε αυτή της εξακρίβωσης της επιτυχούς υβριδοποίησης μεταξύ μορίων ανιχνευτών και των συμπληρωματικών τους μορίων στόχων. Ενδιαφέρει ιδιαίτερα η επιτυχής υβριδοποίηση μόνο σε περιοχές όπου έχουν παραμείνει τα μόρια ανιχνευτές κάτι το οποίο κρίνοντας από τα αποτελέσματα των εικόνων 11 και 12 αναμένεται να συμβαίνει. Με χρήση πιπέτας εναποτέθηκαν στις περιοχές που είχαν εναποτεθεί τα μόρια ανιχνευτές τα μόρια στόχοι. Η Texas-red ομάδα φθορισμού με την οποία είναι τροποποιημένες οι αλυσίδες ολιγονουκλεοτιδίων φθορίζει έντονα στο κόκκινο χρώμα όταν διεγερθεί με την κατάλληλη ακτινοβολία όπως φαίνεται και στην εικόνα 12 για υβριδοποίηση σε θερμοκρασία δωματίου. Παρατηρείται έντονη αντίθεση ανάμεσα στην περιοχή της υβριδοποίησης (κόκκινο χρώμα) και στην περιοχή έξω από τα όρια της σταγόνας των μορίων ανιχνευτών. Στην εικόνα 13

φαίνονται αποτελέσματα φθορισμού για υβριδοποίηση στην θερμοκρασία των 37 °C. Παρατηρείται λιγότερο έντονος φθορισμός από τον αντίστοιχο για υβριδοποίηση σε θερμοκρασία δωματίου, κάτι το οποίο είναι αναμενόμενο μια και δυσχεραίνεται ο σχηματισμός δεσμών υδρογόνου μεταξύ των συμπληρωματικών βάσεων του DNA.

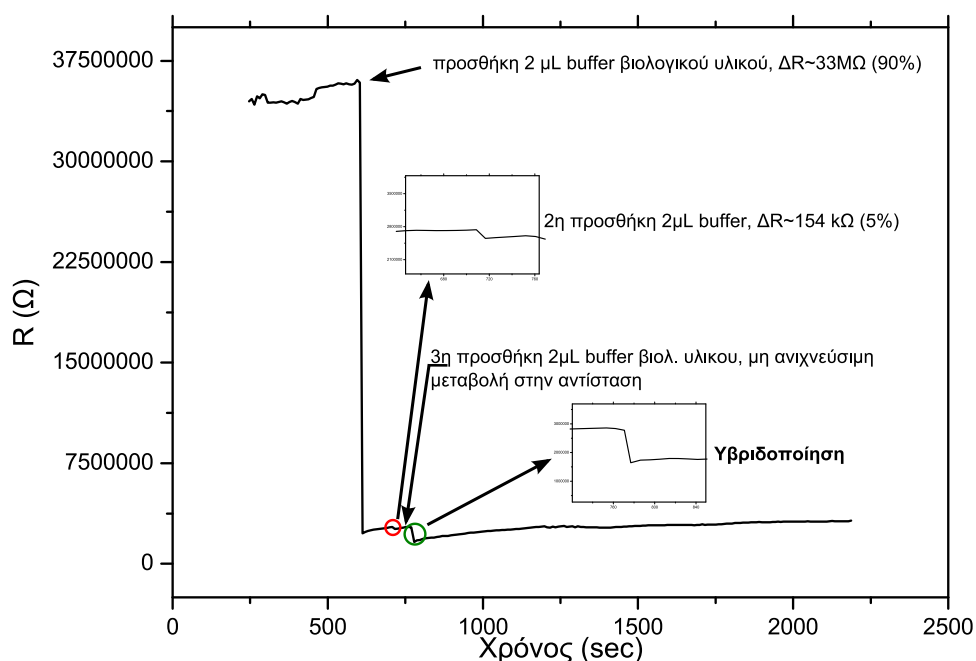
Αφού εξακριβώθηκε τόσο η επιτυχής πρόσδεση των μορίων ανιχνευτών όσο και της υβριδοποίησής τους με τα μόρια στόχοι, με χρήση της τεχνικής LIFT εναποτέθηκαν μόρια ανιχνευτές σε επιφάνειες νανοσωματιδίων πλατίνας τροποποιημένες με σιλάνιο σύμφωνα με την διαδικασία που περιγράφηκε στην παράγραφο 4.3.2.



Εικόνα 13. Υβριδοποίηση μορίων στόχων με συμπληρωματικά μόρια ανιχνευτές σε θερμοκρασία 37 °C.

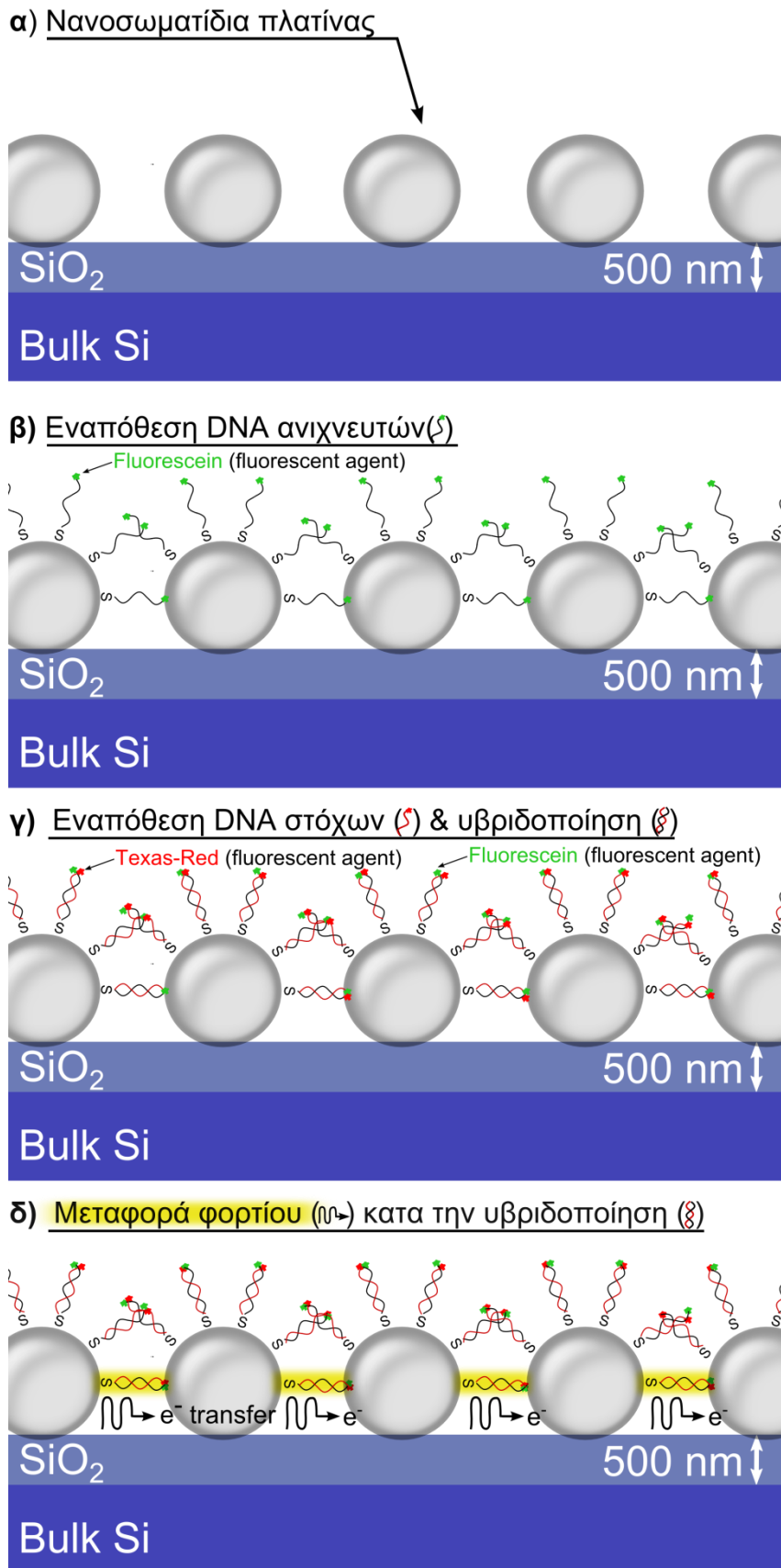
Οι αισθητήρες που προέκυψαν συνδέθηκαν με το HP 34401A, μέσω κατάλληλης κυκλωματικής διάταξης, το οποίο κατέγραφε σειριακά την αντίσταση τους. Καίρια παράμετρο για την αξιολόγηση των αισθητήρων αποτελεί η επίδραση του διαλύτη

του βιολογικού υλικού στην αγωγιμότητα των νανοσωματιδίων. Παρατηρήθηκε πως προσθήκη του διαλύτη επέφερε μείωση της αντίστασης των αισθητήρων η οποία όμως έφτανε σε κάποιο σημείο κορεσμού μετά τις αλληπάλληλες προσθήκες ισόποσων ποσοτήτων διαλύτη (2 μL). Για να αποδοθεί κάθε μεταβολή στην αντίσταση των δικτύων των νανοσωματιδίων πλατίνας στην υβριδοποίηση των αλυσίδων του DNA τα μόρια στόχοι σε συγκέντρωση 10 μM , εναποτέθηκαν μέσω πιπέτας μόνο αφού εξακριβώθηκε πως το σύστημα νανοσωματιδίων-διαλύτη δεν μπορούσε πλέον να διαταραχθεί από περαιτέρω προσθήκη διαλύτη όπως φαίνεται στην εικόνα 14.



Εικόνα 14. Ανίχνευση της υβριδοποίησης DNA μέσω της *in situ* παρακολούθησης της αντίστασης αισθητήρων νανοσωματιδίων πλατίνας.

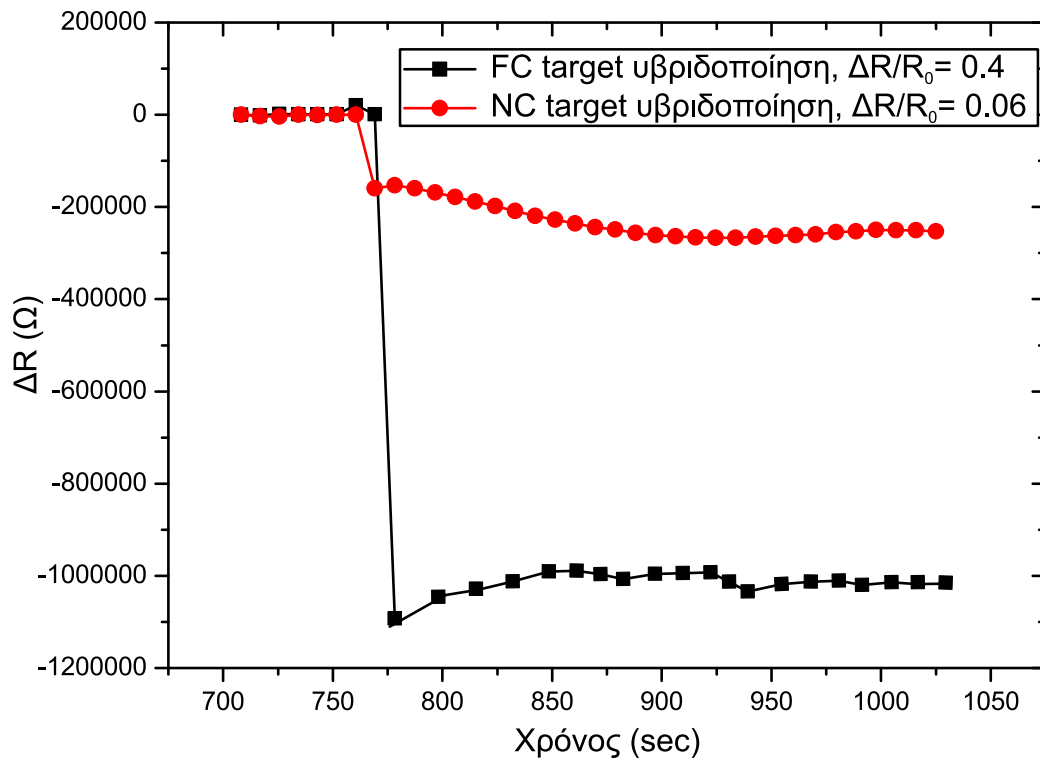
Όπως φαίνεται ήδη από την εικόνα 14 το φαινόμενο της υβριδοποίησης επιφέρει μια επιπλέον μείωση της ηλεκτρικής αντίστασης του αισθητήρα σύμφωνα με όσα παρατηρούνται και στην βιβλιογραφία [20-25]. Στην εικόνα 15 μέσω μιας απλουστευμένης σχηματικής αναπαράστασης, περιγράφονται αναλυτικά τα στάδια προετοιμασίας του αισθητήρα αλλά και τα φαινόμενα που κυριαρχούν κατά την υβριδοποίηση του βιολογικού υλικού. Στα 4 διαδοχικά βήματα περιγράφονται τα



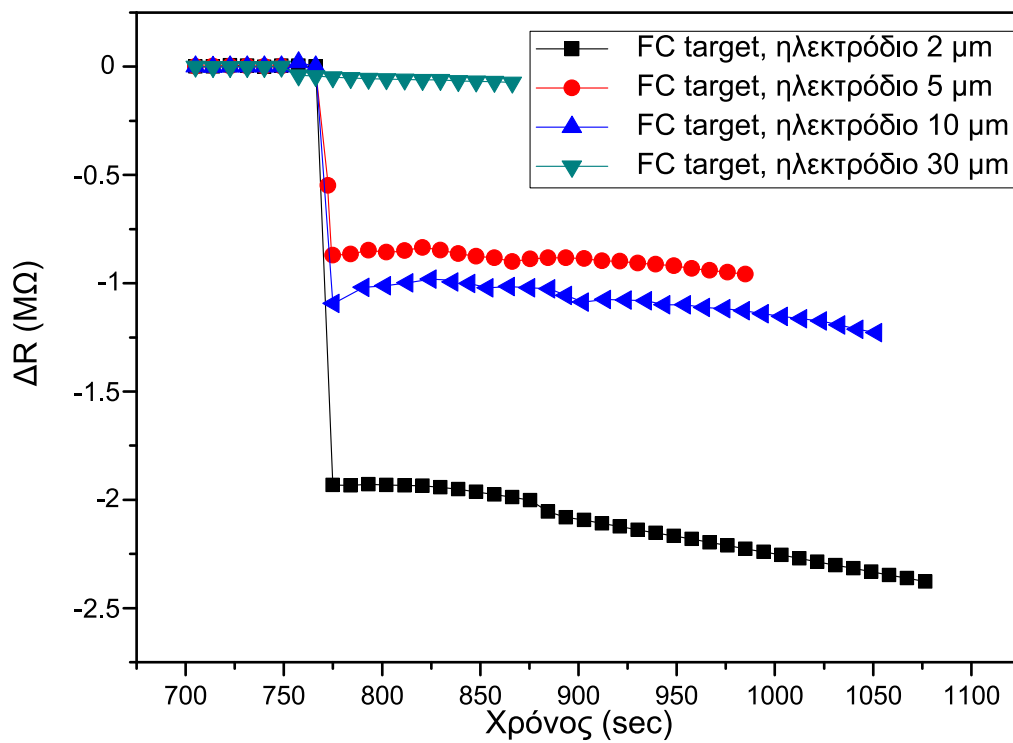
Εικόνα 15. Σχηματική αναπαράσταση ανίχνευσης υβριδοποιημένων αλυσίδων DNA

ατροποποίητα υποστρώματα πυριτίου με τα νανοσωματίδια πλατίνας και την επικάλυψη σιλανίου (α), η εναπόθεση και ακινητοποίηση των μορίων ανιχνευτών (β), η εναπόθεση των μορίων στόχων (γ,) η συνεπαγόμενη υβριδοποίηση και η ανίχνευση της υβριδοποίησης (δ) λόγω των επιπλέον αγωγίμων μονοπατιών που δημιουργούνται. Στην εικόνα 16 φαίνεται η μείωση της αντίστασης κατά την υβριδοποίηση των μορίων στόχων με τα μόρια ανιχνευτές. Για την πλήρη επιβεβαίωση πως το γεγονός της ανίχνευσης μπορεί να αποδοθεί μόνο στην υβριδοποίηση των συμπληρωματικών αλυσίδων του DNA, παράλληλα με την προσθήκη συμπληρωματικών μορίων DNA σχεδιάστηκαν και δοκιμάστηκαν μη συμπληρωματικές αλληλουχίες ολιγονουκλεοτιδίων. Όπως φαίνεται κι από την εικόνα 16 η απόκριση του αισθητήρα παρουσία μη συμπληρωματικών αλληλουχιών DNA είναι αισθητά μικρότερη (σε όλα τα πειράματα η απόκριση για μη συμπληρωματικό DNA ήταν πάντα στο εύρος του 2%-6% και σε ελάχιστες περιπτώσεις πλησίασε το 9%) κάτι το οποίο και αναμένεται (ένα μικρό ποσοστό των μη συμπληρωματικών μορίων, της τάξης του 5%, αναμένεται τελικά να υβριδοποιηθεί με τα μόρια ανιχνευτές).

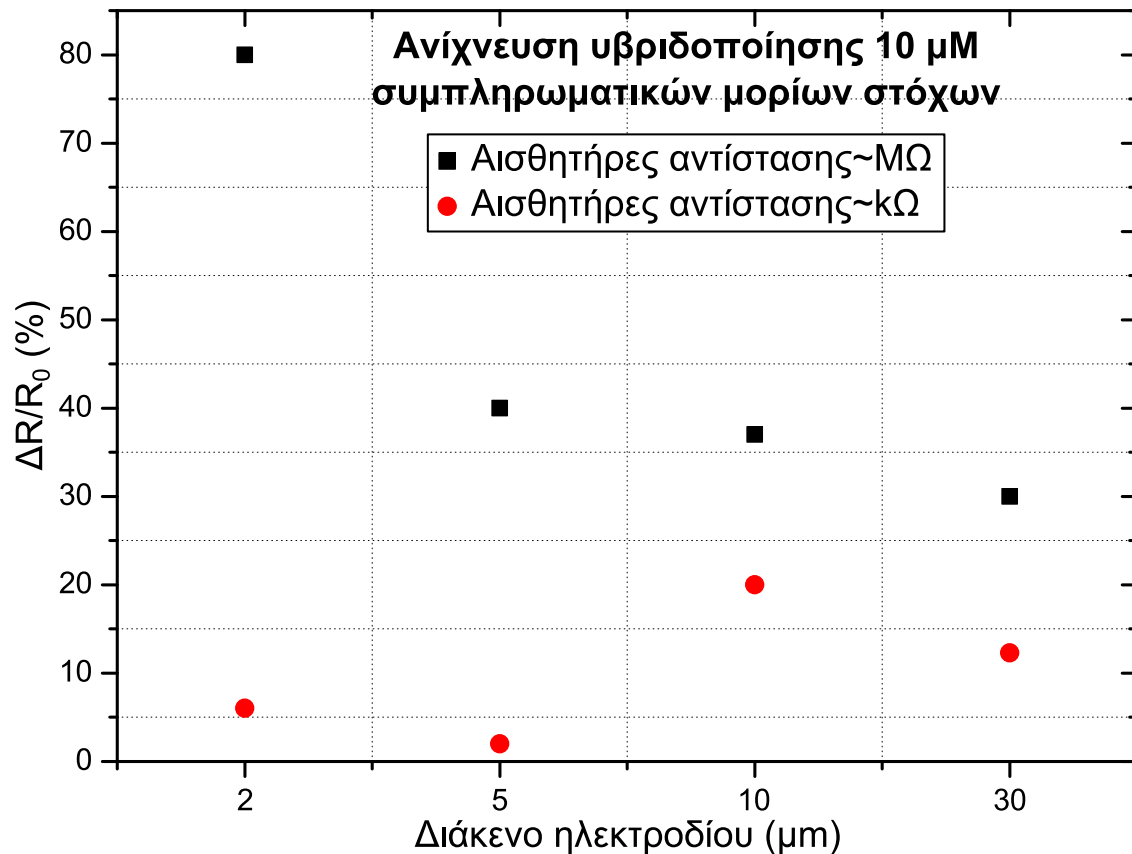
Επίσης αξίζει να αναφερθεί πως δείγματα υψηλής αγωγιμότητας (αντίσταση της τάξης των λίγων Ω έως και 200-300 Ω) τα οποία βρίσκονται πάνω από το όριο όπου το φιλμ διατρέχεται από πολλά παράλληλα μονοπάτια μεταφοράς φορτίου (percolation threshold), δεν μπόρεσαν να ανιχνεύσουν γεγονότα υβριδοποίησης συμπληρωματικών ή μη συμπληρωματικών μορίων DNA. Στην εικόνα 17 παρουσιάζονται αποτελέσματα απόκρισης σε συμπληρωματικά μόρια στόχων συγκέντρωσης 10 μM για αισθητήρες με διαφορετικό διάκενο ηλεκτροδίου (2 μm , 5 μm , 10 μm και 30 μm) και με αντιστάσεις της τάξης των $\text{M}\Omega$ ($R_{2\mu\text{m}}= 5,2 \text{ M}\Omega$, $R_{5\mu\text{m}}= 20 \text{ M}\Omega$, $R_{10\mu\text{m}}= 35,4 \text{ M}\Omega$ και $R_{30\mu\text{m}}=42 \text{ M}\Omega$). Οι αισθητήρες αυτοί κατασκευάστηκαν κατά την ίδια εναπόθεση νανοσωματιδίων και παρουσιάζουν την ίδια επιφανειακή πυκνότητα νανοσωματιδίων. Στην εικόνα 18 παρουσιάζονται αποτελέσματα ανίχνευσης υβριδοποίησης συμπληρωματικών μορίων DNA για αισθητήρες με διαφορετικές επιφανειακές πυκνότητες (και άρα αντιστάσεις) με τους αισθητήρες ενδιάμεσης επιφανειακής κάλυψης (αντίσταση της τάξης των $\text{M}\Omega$) να υπερτερούν σε σχέση με αυτούς των μεγαλύτερων επιφανειακών πυκνοτήτων (αντίσταση της



Εικόνα 16. Ανίχνευση υβριδοποίησης συμπληρωματικών(FC) και μη συμπληρωματικών (NC) μορίων DNA.



Εικόνα 17. Μεταβολή της αντίστασης κατά την υβριδοποίηση συμπληρωματικών αλυσίδων DNA, για την ίδια επιφανειακή κάλυψη νανοσωματιδίων και διαφορετικό διάκενο ηλεκτροδίου.



Εικόνα 18. Μεταβολή της αντίστασης κατά την υβριδοποίηση συμπληρωματικών αλυσίδων DNA, για διαφορετικές επιφανειακές πυκνότητες νανοσωματιδίων (και άρα διαφορετικής αντίστασης) και διαφορετικό διάκενο ηλεκτροδίου.

τάξης των κΩ: $R_{2\mu\text{m}} = 3,2 \text{ k}\Omega$, $R_{5\mu\text{m}} = 5 \text{ k}\Omega$, $R_{10\mu\text{m}} = 110 \text{ k}\Omega$ και $R_{30\mu\text{m}} = 451 \text{ k}\Omega$) σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της παραγράφου 3.2, του κεφαλαίου 3 και της βιβλιογραφίας [20,21].

4.3.3 Παρατηρήσεις

Χρησιμοποιώντας αυτό-οργανωμένα δίκτυα νανοσωματιδίων πλατίνας τα οποία αναπτύχθηκαν μέσω ενός συστήματος ιοντοβολής και κατάλληλα ενδοδιαπλεκόμενα ηλεκτρόδια χρυσού για την μέτρηση των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών των διατάξεων, επιτεύχθηκε η επιτυχής ανίχνευση γεγονότων υβριδοποίησης συμπληρωματικών αλυσίδων DNA. Τα αποτελέσματα αυτά, όπως παρουσιάστηκαν στην παράγραφο 4.3, θα μπορούσαν να οδηγήσουν άμεσα στην ανάπτυξη αισθητήρων για εφαρμογές στις οποίες ενδιαφέρει η ανίχνευση ή η μη

ανίχνευση μιας συγκεκριμένης αλληλουχίας βάσεων (π.χ. σε περιβαλλοντικές εφαρμογές, ανίχνευση ιών κ.α.)

Τα συμπεράσματα που είχαν εξαχθεί για τους χημικούς αισθητήρες αλλά και για τους αισθητήρες παραμόρφωσης εξακολουθούν να ισχύουν και στην περίπτωση των βίο-αισθητήρων όπως αναπτύχθηκαν σε αυτή την παράγραφο. Στον προφανή ρόλο της πυκνότητας των νανοσωματιδίων πλατίνας όπως αυτός αναδείχθηκε στο κεφάλαιο των χημικών αισθητήρων, αξίζει κανείς να προσθέσει τον ρόλο που παίζει το μήκος των υβριδοποιημένων αλυσίδων του DNA (λίγα νανόμετρα) καθώς καλούνται να παίξουν τον ρόλο των αγώγιμων συνδετήρων μεταξύ νανοσωματιδίων.

Είναι προφανές πως με την εφαρμογή των δικτύων νανοσωματιδίων πλατίνας στο πεδίο των βίο-αισθητήρων, η συγκεκριμένη τεχνική ανάπτυξης αισθητήρων αναδεικνύεται σε μια ιδιαίτερα ευέλικτη πλατφόρμα ανίχνευσης με ένα σημαντικό πλήθος εφαρμογών.

Αναφορές

- [1] R. Schad, S. Heun, T. Heidenblut and M. Henzler, Metallic and nonmetallic conductivity of thin epitaxial silver films, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 11430-11432.
- [2] H. Wei and H. Eilers, From silver nanoparticles to thin films: Evolution of microstructure and electrical conduction on glass substrates, *J. Appl. Phys. and Chem. of Solids* 70 (2009) 459-465.
- [3] V. Sabayev, N. Croitoru, A. Inberg and Y. Shacham-Diamand, The evolution and analysis of electrical percolation threshold in nanometer scale thin films deposited by electroless plating, *Mat. Chem. and Phys.* 127 (2011) 214-219.
- [4] I. Ošťádal and R.M. Hill, dc conduction of stable ultrathin Pt films below the percolation threshold, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 033404.
- [5] G.R. Witt, The electromechanical properties of thin films and the thin film strain gauge, *Thin Solid Films* 22 (1974) 133-.
- [6] D. Goustouridis, D. Tsoukalas, P. Normand, A.G. Kontos, Y. Raptis and E. Anastassakis, Parameters influencing the flatness and stability of capacitive pressure sensors fabricated with wafer bonding, *Sensor. Actuat. B-Phys.* 76 (1999) 403-408.
- [7] *Microsystem Design* by Stephen Senturia, Springer (2001).
- [8] J. Yin, P. Hu, J. Luo, L. Wang, M.F. Cohen and C-J. Zhong, Molecularly mediated thin film assembly of nanoparticles on flexible devices: Electrical conductivity versus device strains in different gas/vapor environment, *ACS Nano* 5 (2011) 6516-6526.
- [9] K.M. Bato, S. Kumar, C.G. Lee and Alimuddin, Finite size effect and influence of temperature on electrical properties of nanocrystalline Ni-Cd ferrites, *Curr. Appl. Phys.* 9 (2009)1072-1078.
- [10] Z.A. Saafan, T.M. Meaz and E.H. El-Ghzzawy, Study of DC conductivity and relative magnetic permeability of nanoparticle NiZnFe₂O₄/PPy composites, *J. Magnetism and Magnetic Mat.* 323 (2011) 1517-1524.

- [11] J.E. Morris and T.J. Coutts, Electrical conduction in discontinuous metal films: A discussion, *Thin Solid Films* 47 (1962) 3-65.
- [12] B. Abeles, P. Sheng, M.D. Coutts and Y. Arie, Structural and electrical properties of granular metal films, *Adv. Phys.* 24 (1975) 407-461.
- [13] M. Brust, D. Bethell, C.J. Kiely and D.J. Schiffrin, Self-assembled gold nanoparticle thin films with nonmetallic optical and electronic properties, *Langmuir* 14 (1998) 5425-5429.
- [14] Y. Noda, S. Noro, T. Akutagawa and T. Nakamura, Electron transport in a gold nanoparticle assembly structure stabilized by a physisorbed porphyrin derivative, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 205420.
- [15] J.S. Yang, J.H. Sung, Novel elastic scattering model for the understanding of the anomalous transmittance for Au nanoparticle layer, *Optics Express* 18 (2010) 13418-13424.
- [16] C. Farcau, H. Moreira, B. Viallet, J. Grisolia, D. Ciuculescu-Pradines, C. Amiens and L. Rossier, Monolayered wires of gold colloidal nanoparticles for high-sensitivity strain sensing, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 14494-14499.
- [17] K.-H. Müller, G. Wei, B. Raguse and J. Myers, Three-dimensional percolation effect on electrical conductivity in films of metal nanoparticles linked by organic molecules, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 55407.
- [18] P. Siffalovic, L. Chitu, K. Vegso, E. Majkova, M. Jergel, M. Weis, S. Luby, I. Capek, J. Keckes, G.A. Maier, A. Satka, J. Perlich and S.V. Roth, Towards strain gauges based on a self-assembled nanoparticle monolayer-SAXS study, *Nanotechnol.* 21 (2010) 385702.
- [19] M. Chatzipetrou, G. Tsekenis, V. Tsouti, S. Chatzandroulis, D. Thanos and I. Zergioti. Direct laser printing of oligonucleotides for the fabrication of a label-free biosensor. *Procedia Engineering*, 25 (2011), 851-855

- [20] S. Tokonami, H. Shiigi, T. Nagaoka, Preparation of Nanogapped Gold Nanoparticle Array for DNA Detection, *Electroanalysis*, 20 (2008), 355-360.
- [21] S. Guo, E. Wang, Noble metal nanomaterials: Controllable synthesis and application in fuel cells and analytical sensors, *Nano Today*, 6 (2011), 240-264.
- [22] Y. Okahata, T. Kobayashi, K. Tanaka, M. Shimomura, Anisotropic Electric Conductivity in an Aligned DNA Cast Film, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998), 6165-6166.
- [23] B. Giese, Long-distance charge transport in DNA: The hopping mechanism, *Acc. Chem. Res.*, 33 (2000), 631-636.
- [24] D. Porath, A. Bezryadin, S. De Vries, C. Dekker, Direct measurement of electrical transport through DNA molecules, *Nature*, 403 (2000), 635-638.
- [25] G. Dekker, M.A. Ratner, Electronic properties of DNA, *Physics World*, 14 (2001), 29-33.

5. Επίλογος

5.1 Προτάσεις για βελτιώσεις των υπαρχουσών τεχνικών ανάπτυξης αισθητήρων-μελλοντικές προοπτικές

Στην περίπτωση των χημικών αισθητήρων παρά το γεγονός πως αναπτύχθηκαν αρκετά ριζοσπαστικές αρχιτεκτονικές σχεδίασης και κατασκευής αισθητήρων, οι οποίες βασίζονται εξολοκλήρου στην υπάρχουσα υποδομή της ομάδας Ηλεκτρονικής Φυσικής του τομέα Φυσικής του Ε.Μ.Π., υπάρχουν συγκεκριμένα σημεία τα οποία μένει να διερευνηθούν προτού η προτεινόμενη πλατφόρμα αισθητήρων προχωρήσει στην κατεύθυνση ανάπτυξης ενός ολοκληρωμένου προϊόντος:

- Η επίδραση του θερμοκρασιακού παράγοντα δεν διερευνήθηκε μια και σε όλα τα πειράματα ανίχνευσης υγρασίας ή αιθανόλης η θερμοκρασία βρισκόταν πάντα στους 30 °C. Η θερμοκρασία αναμένεται να επηρεάζει εν γένει την απόκριση των αισθητήρων νανοσωματιδίων και πολυμερούς όπως και την ρόφηση του αναλύτη εντός του πολυμερούς [1]. Οι θερμοκρασιακές μελέτες της αγωγιμότητας των διατάξεων συναρτήσει της θερμοκρασίας υποδεικνύουν επίσης πως συγκεκριμένες επιφανειακές πυκνότητες νανοσωματιδίων μπορεί να αποδειχθούν σχετικά αμετάβλητες (σε όρους αγωγιμότητας) για συγκεκριμένα θερμοκρασιακά εύρη. Η προοπτική ανάπτυξης αισθητήρων με σταθερά χαρακτηριστικά ενδιαφέρει και πρέπει ίσως να ιδωθεί παράλληλα με την χρήση εναλλακτικών στρωμάτων ανίχνευσης των αερίων μια και η συμπεριφορά των πολυμερών θα εξακολουθεί να επηρεάζεται από τις όποιες θερμοκρασιακές μεταβολές.
- Η επιλεκτικότητα (selectivity) του αισθητήρα ως προς συγκεκριμένα αέρια πρέπει επίσης να διερευνηθεί μια και όπως έγινε φανερό και από τα αποτελέσματα μέτρησης των χημικών αισθητήρων με πολυμερές PHEMA κάθε πολυμερές εμφανίζει ρόφηση σε μια πληθώρα αερίων. Η βελτίωση της επιλεκτικότητας του αισθητήρα μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά με την κατάλληλη επιλογή και ανάπτυξη επί της επιφάνειας των αισθητήρων διαφορετικών πολυμερών [2] στην προσπάθεια ανάπτυξης μιας τεχνητής

ηλεκτρονικής μύτης [3] η οποία να διακρίνει την ταυτόχρονη παρουσία αερίων, ανάλογα πάντα και με τις απαιτήσεις της εφαρμογής.

- Η επίδραση του πάχους του πολυμερούς στην απόκριση του αισθητήρα μένει να διερευνηθεί. Με βάση το γεγονός πως αυξανόμενο πάχος πολυμερούς παρουσιάζει εν τέλει και αυξημένη διόγκωση [2] η απόκριση του αισθητήρα αναμένεται να επηρεάζεται. Ακόμα εναλλακτικές τεχνικές για την ανάπτυξη ενός ενεργού στρώματος ανίχνευσης στο ατομικό επίπεδο όπως για παράδειγμα οι τεχνικές Langmuir Blodgett [4], μπορεί να αυξήσουν δραματικά το κατώτατο όριο ανίχνευσης των αισθητήρων. Η επικάλυψη επίσης των νανοσωματιδίων με προστατευτικά οξείδια μπορεί να σημαίνει και την επιλεκτική πλέον χημική πρόσδεση ατόμων των προς ανίχνευση ουσιών απευθείας στο περίβλημα των νανοσωματιδίων χωρίς την χρήση ενδιάμεσων πολυμερικών ή χημικών τροποποιήσεων [5].
- Επίσης η διερεύνηση εναλλακτικών υλικών για νανοσωματίδια, με κύριο κίνητρο την μείωση του κόστους των αισθητήρων, είναι σημαντική. Σημαντικό ρόλο μπορεί πάλι να διαδραματίσει κάθε είδους επικάλυψη η οποία μπορεί να αδρανοποιήσει και να προστατέψει τα νανοσωματίδια από την οξείδωση και άλλα φαινόμενα που μπορεί να οδηγήσουν σε μεταβολή των χαρακτηριστικών του αισθητήρα με την πάροδο του χρόνου [6].
- Η χρήση νανονημάτων νανοσωματιδίων (Nanowires) για την αίσθηση χημικών αερίων αξίζει να δοκιμαστεί μια και έχει δοκιμαστεί στην βιβλιογραφία και αναμένεται να αυξήσει την ευαισθησία των αισθητήρων [7]
- Όπως περιγράφηκε και στην παράγραφο 1.7.1.5 κρίσιμο βήμα αποτελεί η σωστή κατασκευή των ηλεκτροδίων χρυσού που χρησιμοποιούνται για τις ηλεκτρικές μετρήσεις. Ο καλός έλεγχος της κατασκευής των ηλεκτροδίων κρίνεται επιτακτικός όπως και η δοκιμή εναλλακτικών διαδικασιών κατασκευής (π.χ. τα ηλεκτρόδια θα μπορούσαν να κατασκευάζονται αφού εναποτεθούν τα νανοσωματίδια πλατίνας στα υποστρώματα πυριτίου)
- Τέλος όπως περιγράφηκε στο κεφάλαιο 2 δοκιμάστηκε η κατασκευή του αισθητήρα μέσω μιας πλήρως εκτυπώσιμης διαδικασίας. Απομένει να διερευνηθεί κατά πόσο η εξάλειψη του ring effect η οποία στην

βιβλιογραφία αντιμετωπίζεται με ποικίλους τρόπους [8,9], επηρεάζει την συμπεριφορά και τα χαρακτηριστικά του αισθητήρα. Η κατασκευή του αισθητήρα μέσω διαδικασιών εκτύπωσης και μόνο θα σήμαινε και σημαντική μείωση κόστους.

Στην περίπτωση των αισθητήρων παραμόρφωσης δεν απαιτείται κάποιο ενεργό στρώμα για την μετατροπή της μετρούμενης ποσότητας σε ηλεκτρικό σήμα (π.χ. το πολυμερές στην περίπτωση των χημικών αισθητήρων) μια και κάμπτεται απευθείας το υπόστρωμα. Παρόλα αυτά εξαιτίας της συγγενούς φύσης τους με τους χημικούς αισθητήρες κάποιες από τις προηγούμενες επισημάνσεις αφορούν και τους αισθητήρες παραμόρφωσης:

- Κρίνεται επιτακτική η μελέτη της ευαισθησίας αισθητήρων παραμόρφωσης που αποτελούνται από νανονήματα (nanowires) νανοσωματιδίων. Στην βιβλιογραφία σήμερα εμφανίζονται αρκετές αναφορές με παράγοντες ευαισθησίας πολλαπλάσιους από αυτόν που επιτεύχθηκε στην περίπτωση των αισθητήρων που παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο 4. Ακόμα η χρήση νανοημάτων νανοσωματιδίων θα προσφέρει πολύτιμη γνώση αναφορικά με θεμελιώδη ζητήματα όπως οι μηχανισμοί μεταφοράς φορτίου. Επίσης ο περιορισμός των νανοσωματιδίων σε νανονήματα και η συνεπαγόμενη μετατροπή του δισδιάστατου δικτύου νανοσωματιδίων σε μονοδιάστατο (νανονήματα πλάτους 5-8 nm είναι δυνατόν να παραχθούν μέσω συστημάτων λιθογραφίας δέσμης ηλεκτρονίων) αναμένεται να αυξήσει και την ευαισθησία των αισθητήρων διατάξεων.
- Η ανάπτυξη και η μελέτη αισθητήρων παραμόρφωσης σε εύκαμπτα υποστρώματα παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον τόσο λόγω των αυξημένων εφαρμογών όσο και λόγω του μειωμένου κόστους συγκριτικά με το πυρίτιο. Προκαταρκτικά πειράματα μέτρησης αισθητήρων νανοσωματιδίων πλατίνης σε εύκαμπτα υποστρώματα πυριτίου επιβεβαίωσαν την τάση μεταβολής του g με την επιφανειακή συγκέντρωση των νανοσωματιδίων αλλά με μειωμένους παράγοντες g . Η διερεύνηση του συγκεκριμένου ζητήματος είναι απαραίτητη για κάθε

προσπάθεια ανάπτυξης ευκάμπτων αισθητήρων παραμόρφωσης οι οποίοι φαίνεται να κυριαρχούν και στις αναφορές της βιβλιογραφίας.

- Η μελέτη εναλλακτικών υλικών για την μείωση του κόστους παραγωγής της διάταξης και ο καλός έλεγχος της κατασκευής των ηλεκτροδίων κρίνονται επίσης σημαντικά. Τέλος η μελέτη της επίδρασης διαφορετικών αερίων και της σύνθεσης της "ατμόσφαιρας" κοντά στην επιφάνεια των αισθητήρων, στην απόδοσή τους [10] μένει να διερευνηθεί.

Στην περίπτωση των βιολογικών αισθητήρων επιτεύχθηκε η ανίχνευση απλών γεγονότων υβριδοποίησης συμπληρωματικών μορίων-αλυσίδων DNA σε συγκεκριμένες πάντα συγκεντρώσεις (10 μM). Σε αυτή την περίπτωση προτείνονται τα εξής:

- Η αυξημένη ευαισθησία και η υψηλή απόκριση συγκεκριμένων διατάξεων στην περίπτωση της ανίχνευσης συμπληρωματικού DNA συγκέντρωσης 10 μM μαρτυρά την δυνατότητα σημαντικής μείωσης του κατώτατου ορίου ανίχνευσης (LOD) στην περίπτωση γεγονότων υβριδοποίησης.
- Η on/off ανίχνευση γεγονότων υβριδοποίησης βρίσκει άμεσα εφαρμογές σε περιπτώσεις που κάτι τέτοιο απαιτείται (συγκεκριμένοι τύποι ασθενειών, περιβαλλοντικές εφαρμογές κ.α.), παρόλα αυτά δε εγγυάται και την επιτυχή ανίχνευση γενετικών ανωμαλιών. Σε πολλές περιπτώσεις αναδεικνύεται η ανάγκη ανίχνευσης αλληλουχιών DNA με μία και μόνο αναντιστοιχία (mismatch) στην αλληλουχία βάσεων. Η λογική ανίχνευσης που παρέχουν οι βίο-αισθητήρες νανοσωματιδίων πλατίνας μέσω της μεταφοράς φορτίου λόγω φαινομένων σήραγγας διαμέσου των βάσεων του DNA μπορεί θεωρητικά να επηρεαστεί από ένα ενδεχόμενο "σπάσιμο" λόγω mismatch στην υβριδοποιημένη αλυσίδα του DNA. Απομένει να μελετηθεί το αν μπορεί να γίνει διακριτή η υβριδοποίηση μεταξύ πλήρως συμπληρωματικών αλυσίδων και αλυσίδων με αναντιστοιχίες μέσω του προτεινόμενου αισθητήρα.

5.2 Δημοσιεύσεις/publications list

5.2.1 Περιοδικά/journals

1. **E. Skotadis**, J. Tang, V. Tsouti, D. Tsoukalas, Chemiresistive sensor fabricated by the sequential ink-jet printing deposition of a gold nanoparticle and polymer layer, *Microelectronic Engineering*, 2010, 87 (11), pp. 2258-2263
2. J. Tang, **E. Skotadis**, S. Stathopoulos, V. Roussi, V. Tsouti, D. Tsoukalas, PHEMA functionalization of gold nanoparticles for vapor sensing: Chemi-resistance, chemi-capacitance and chemi-impedance, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 2012, 170 , pp. 129-136
3. **E. Skotadis**, J.L. Tanner, S. Stathopoulos, V. Tsouti, D. Tsoukalas, Chemical sensing based on double layer PHEMA polymer and platinum nanoparticle films, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, 175, pp. 85-91
4. J.L. Tanner, D. Mousadakos, K. Giannakopoulos, **E. Skotadis**, D. Tsoukalas, High strain sensitivity controlled by the surface density of platinum nanoparticles, *Nanotechnology* 23 (28),2012, art. no. 285501.
5. **E. Skotadis**, D. Mousadakos, K. Katsabrokou, S. Stathopoulos, D. Tsoukalas, Flexible polyimide chemical sensors using platinum nanoparticles, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 2013, Article in Press.

5.2.2 Συνέδρια/conferences

1. J. Tang, **E. Skotadis**, S. Stathopoulos, V. Roussi, V. Tsouti, D. Tsoukalas, Chemical sensors obtained by ink-jet printing of gold nanoparticles and polymer films (Micro & Nano 2010 conference)
2. **E. Skotadis**, D. Mousadakos, D. Tsoukalas, Chemical sensing by Nanoparticle assemblies (Micro & Nano conference 2012)

3. D. Mousadakos, **E. Skotadis**, J.L. Tanner, P. Broutas, D. Tsoukalas, Platinum nanoparticle strain sensors on polyimide substrates (MNE 2012, Micro & Nano Engineering Conference Toulouse, September 2012)

4. **E. Skotadis**, M. Chatzipetrou, G.Tsekenis, S. Chatzandroulis, I. Zergioti, D.Tsoukalas, Resistive label-free DNA biosensor based on resistance change of nanoparticle assemblies (MNE 2013, Micro & Nano Engineering Conference London, September 2013)

Proceedings:

1. J. Tang, **E. Skotadis**, V. Tsouti, D. Tsoukalas, PHEMA functionalized gold nanoparticle films for vapor sensing (Eurosenors 2010 conference)

2. J.L. Tanner, **E. Skotadis**, S. Stathopoulos, V. Tsouti, D. Tsoukalas, Chemi-resistive sensors based on platinum nanoparticle arrays (Eurosenors 2011 conference)

3. **E. Skotadis**, D. Mousadakos, K. Katsabrokou, S. Stathopoulos, D. Tsoukalas, Platinum nanoparticle chemical sensors on polyimide substrates (Eurosenors 2012 conference)

4. **E. Skotadis**, D. Mousadakos, J. Tanner, D.Tsoukalas, Flexible platinum nanoparticle strain sensors (ESSDERC 2013)

Αναφορές

- [1] S.G. Chen, J.W. Hu, M.Q. Zhang, M.Z. Rong, Effects of temperature and vapor pressure on the gas sensing behavior of carbon black filled polyurethane composites, *Sensors and Actuators B*, 105 (2005), 187-193.
- [2] Κυριακή Μανώλη, Ρόφηση ατμών σε λεπτά πολυμερικά υμένια, Διδ. Διατριβή, Τμήμα Χημείας ΕΚΠΑ (2010)
- [3] V.V. Sysoev, J. Goschnick, T. Schneider, E. Strelcov, A. Kolmakov, A gradient microarray electronic nose based on percolating SnO₂ nanowire sensing elements, *Nano Letters*, 7 (2007), 3182-3188.
- [4] M.F. Mabrook, C. Pearson, M.C. Petty, Inkjet-Printed Polymer Films for the Detection of Organic Vapors, *IEEE Sens. J.* 6 (2006), 1435-1444.
- [5] E. Comini, Metal oxide nano-crystals for gas sensing, *Analytica Chimica Acta*, 568 (2006), 28-40.
- [6] D. Filenko, Z. Kazantseva, K. Ivanova, O. Rabinovych, A. Kukla, Y. Shirshov, V.I. Kalchenko, I.W. Rangelow, Calixarene-coated nanoparticle gold films for chemical recognition system, *Proc. IEEE Sensors 2*, T2L-F.1 (2004), 669–672.
- [7] X.J. Huang, Y.K. Choi, Chemical sensors based on nanostructured materials, *Sensors and Actuators B*, 122 (2007), 659-671.
- [8] E. Chow, J. Herrmann, C.S. Barton, B. Raguse, L. Wiczorek, Inkjet-printed gold nanoparticle chemiresistors: Influence of film morphology and ionic strength on the detection of organics dissolved in aqueous solution, *Analytica Chimica Acta*, 632 (2009), 135-142.
- [9] M. Vlachopoulou, A. Tserepi, P.S. Petrou, E. Gogolides, S.E. Kakabakos, Protein arrays on high-surface-area plasma-nanotextured poly(dimethylsiloxane)-coated glass slides, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 83 (2011), 270-276 .
- [10] J. Yin, P. Hu, J. Luo, L. Wang, M.F. Cohen, C.J. Zhong, Molecularly mediated thin film assembly of nanoparticles on flexible devices: Electrical conductivity versus

device strains in different gas/vapor environment, ACS Nano 5 (8), (2011), 6516-6526.